

Redox-responsive Materialien auf Basis von oberflächenverankerten ferrocenhaltigen Polymeren

Redox-responsive materials based on immobilized ferrocen-containing polymers



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Johannes Elbert, M.Sc.

aus Heppenheim

Referent: Prof. Dr. Matthias Rehahn

Korreferent: Prof. Dr. Markus Biesalski

Tag der Einreichung: 08. Juni 2015

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 2015

Darmstadt 2015

D 17

Redox-responsive Materialien auf Basis von oberflächenverankerten ferrocenhaltigen Polymeren
Redox-responsive materials based on immobilized ferrocen-containing polymers

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt zur Erlangung des akademischen Grades eines Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.) genehmigte Dissertation vorgelegt von Johannes Elbert aus Heppenheim

Referent: Prof. Dr. Matthias Rehahn
Korreferent: Prof. Dr. Markus Biesalski

Tag der Einreichung: 08. Juni 2015
Tag der Prüfung: 20. Juli 2015


Darmstadt 2015 — D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-45641
URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/4564>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,
E-Publishing-Service der TU Darmstadt
<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>
tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:
Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>



Meiner Familie

Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn und Herrn Dr. Markus Gallei in der Zeit von Februar 2012 bis Februar 2015 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht:

- [1] J. Elbert, M. Mazurowski, M. Gallei, J. Li, B. Stühn, M. Rehahn, „Redox-Responsive Polymers Grafted on Silica and Polystyrene Nanoparticles by Means of Living and Controlled Polymerization“, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 2, F19-20.
- [2] J. Elbert, J. Mersini, N. Vilbrandt, C. Lederle, M. Kraska, M. Gallei, B. Stühn, H. Plenio, M. Rehahn, „Reversible Activity Modulation of Surface-Attached Grubbs-2nd Generation Type Catalysts Using Redox-Responsive Polymers“, *Macromolecules* **2013**, 46, 4255–4267.
- [3] J. Elbert, M. Gallei, C. Rüttiger, A. Brunsen, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, „Ferrocene-Polymers for Switchable Surface Wettability“, *Organometallics* **2013**, 32, 5873–5878.
- [4] J. Elbert, F. Krohm, C. Rüttiger, S. Kienle, H. Didzoleit, B. N. Balzer, T. Hugel, B. Stühn, M. Gallei, A. Brunsen, „Reversible Redox-Mediated Membrane Gating by Using Ferrocene-Containing Polymers“, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 24, 1591-1601.
- [5] J. Elbert, H. Didzoleit, C. Fasel, E. Ionescu, R. Riedel, B. Stühn, M. Gallei, „Surface-Initiated Anionic Polymerization of [1]Silaferrrocenophanes for the Preparation of Colloidal Preceramic Materials“, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, 36, 597–603.

Teile der Arbeit wurden auf nationalen und internationalen Tagungen in Form der folgenden Vorträge und Poster präsentiert:

- [1] J. Elbert, M. Rehahn, M. Gallei, „Novel Stimuli-Responsive Ferrocene-Containing Block Copolymers“, *Materials Science Engineering*, Darmstadt, Deutschland, **2012**.
- [2] J. Elbert, M. Gallei, M. Rehahn, „Redox-Responsive Polymers Grafted on Nanoparticles and Flat Substrates by Means of Living and Controlled Polymerization“, *Soft Control – International Conference*, Darmstadt, Deutschland, **2013**.
- [3] J. Elbert, M. Gallei, B. Stühn, H. Plenio, M. Rehahn, „Smart Surfaces Based on Redox-Responsive Ferrocene-Polymers“, *IUPAC 10th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering*, Durham, UK, **2013**.
- [4] J. Elbert, M. Rehahn, M. Gallei, „Amphiphilic redox-responsive materials based on metallo-polymers“, *248th ACS National Meeting Exposition*, San Francisco, USA, **2014**.

Zusätzlich sind im Rahmen von Kooperationen folgende Publikationen erschienen:

- [1] M. Gallei, J. Li, J. Elbert, M. Mazurowski, A. Schönberger, C. Schmidt, B. Stühn, M. Rehahn, „Immobilization of Poly(1,1-dimethylsilacyclobutane) by Means of Anionic Ring-Opening Polymerization on Organic Nanoparticles and Reinvestigation of Crystallization“, *Polymers* **2013**, 5, 284–302.
- [2] M. Mazurowski, K. Sondergeld, J. Elbert, C. J. Kim, J. Li, H. Frielinghaus, M. Gallei, B. Stühn, M. Rehahn, „Polystyrene Brushes on Fully Deuterated Organic Nanoparticles by Means of Surface-Initiated Nitroxide-Mediated Radical Polymerization“, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 1094–1106.
- [3] J. Li, B. Kuttich, M. Gallei, J. Elbert, M. Rehahn, B. Stühn, „Multiple Recrystallization Behavior of Poly(1,1-dimethylsilacyclobutane): A Combined Calorimetric and Small Angle X-ray Scattering Study Polymer“, *Polymer* **2013**, 54, 5703–5711.
- [4] J. Morsbach, A. Natalello, J. Elbert, S. Winzen, A. Kroeger, H. Frey, M. Gallei, „Redox-Responsive Block Copolymers: Poly(vinylferrocene)-b-Poly(lactide) Diblock and Miktoarm Star Polymers and their Behavior in Solution“, *Organometallics* **2013**, 32, 6033–6039.
- [5] B. V. K. J. Schmidt, J. Elbert, C. Barner-Kowollik, M. Gallei, „Individually Addressable Thermo- and Redox-Responsive Block Copolymers by Combining Anionic Polymerization and RAFT Protocols“, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, 35, 708–714.
- [6] M. Appel, B. Frick, A. Ivanov, J. Elbert, M. Rehahn, M. Gallei, T. Spehr and B. Stühn, “Vibrational spectra of ferrocene, ferrocene-containing polymers and their oxidized compounds”, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2014**, 554, 012008, 1-6.
- [7] M. Appel, B. Frick, J. Elbert, M. Gallei, B. Stühn, “Direct observation of electronic and nuclear ground state splitting in external magnetic field by inelastic neutron scattering on oxidized ferrocene and ferrocene containing polymers”, *EPJ Web of Conferences*, **2015**, 83, 0200.

Danksagung

An erster Stelle danke ich Herr Prof. Dr. Matthias Rehahn für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante Themenstellung und die schnelle Durchsicht des Manuskriptes.

Herrn Prof. Dr. Markus Biesalski möchte ich für die freundliche Übernahme des Korreferats danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Markus Gallei für die direkte und engagierte Betreuung, die Mithilfe bei der Erstellung der Vielzahl an Publikationen, sowie die ständige Förderung und Unterstützung. Außerdem möchte ich mich für die vielen motivierenden und gewinnbringenden Gespräche bedanken.

Allen Studenten, die ich während dieser Zeit betreuen durfte, möchte ich für die Unterstützung bei diversen Projekten bedanken.

Hervorzuheben ist hier Herr Christian „Rütti“ Rüttiger, dessen außergewöhnlich erfolgreiche Arbeiten auf dem Gebiet der SI-ATRP von FcMA die Grundlage für zwei Publikationen gelegt haben. In ihm habe ich einen (mit Ausnahme des Musikgeschmackes) würdigen Nachfolger gefunden.

Meinen Arbeitskollegen danke ich für die gute Zusammenarbeit, Atmosphäre und die hilfreichen Diskussionen während der letzten Jahre danken.

Insbesondere möchte ich Frau Sabrina Mehlhase, Herrn Christopher Alt, Herrn Matthias „Elmo“ Baaske und Herrn Mark Nauhardt für die Erlebnisse außerhalb des Labors, die in Spaßigkeit, nur in ihrer Verrücktheit übertroffen wurden, danken.

Bei Herrn Christian Schäfer und Herrn Daniel Scheid möchte ich mich für die elektronenmikroskopische Unterstützung und bei Frau Dr. Nicole Vilbrandt für CV-Messungen bedanken.

Frau Marion Trautmann und Herrn Dr. Matthias Wittemann möchte ich für die schnelle und kompetente Bestimmung der Größe von (fast) jedem Polymer danken.

Frau Cornelia Gräfinig danke ich für den stetigen Kampf gegen die Bürokratie.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich dem LOEWE - Forschungsschwerpunkt „Soft-Control“ und dem DAAD für ein Reisekostenstipendium.

Für Kooperationen innerhalb der TU Darmstadt möchte ich Herrrn Prof. Dr. Herbert Plenio und Frau Dr. Jetmire Mersini aus der Anorganischen Chemie, Frau Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen und Herrn Fabio Krohm aus der Makromolekularen Chemie, Herrn Prof. Dr. Bernd Stühn, Herrn Dr. Markus Appel, Herrn Haiko Didzoleit, Herrn Dr. Markus Kraska und Frau Christina Lederle aus der Physik und Herrn Dr. Ralf Riedel, Herrn Dr. Emanuel Ionescu und Frau Claudia Fasel aus den Materialwissenschaften danken.

Herrn Dr. Bernhard Schmidt möchte ich für diverse Kooperationen an verschiedenen Standorten danken. Außerdem danke ich Herrn Prof. Holger Frey, Herrn Dr. Adrian Natalello und Herrn Jan Morsbach von der Johannes Gutenberg Universität Mainz und Herrn Dr. Daniel Crespy vom MPI Mainz für die Zusammenarbeit in diversen Kooperationen danken.

Frau Julia Wack danke ich für die Durchsicht des Manuskriptes und die vielen Gespräche während des Studiums und der Promotion.

Für das in mich gesetzte Vertrauen und die Unterstützung danke ich meiner Familie -meinen Eltern, meiner Oma, Frank, Katharina, Nils, Lenia und Ole- von ganzem Herzen.

Allen diesen Menschen und diejenigen, die ich vergessen habe, möchte ich für dafür danken, dass diese Promotion erfolgreich zu Ende gebracht werden konnte.

A university is very much like a coral reef. It provides calm waters and food particles for delicate yet marvellously constructed organisms that could not possible survive in the pounding surf of reality, where people ask questions like 'Is what you do of any use?' and other nonsense.

- Terry Pratchett

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	viii
Abbildungsverzeichnis	xii
Schemataverzeichnis	xiv
1 Einleitung	1
2 Polymere an Oberflächen - Von den physikalischen Grundlagen zur Synthese von verankerten Polymeren	4
2.1 Quantitative Beschreibung von Polymerbürsten	4
2.2 Synthese von immobilisierten Polymeren	6
3 Stimuli-responsive Polymere	13
3.1 Redox-aktive Polymere	17
4 Metallopolymere	25
4.1 Anwendungen von Metallopolymeren	26
5 Ferrocenhaltige Polymere	31
5.1 Polymere mit Ferrocen in der Hauptkette	31
5.2 Polymere mit Ferrocen in der Seitenkette	34
6 Immobilisierte Ferrocenhaltige Polymere	40
7 Aufgabenstellung	47
8 Kumulativer Teil der Dissertation	49
8.1 Immobilisierung redox-responsiver Polymere auf Siliciumdioxid- und Polystyrol-Nanopartikeln durch lebende und kontrollierte Polymerisationen	50
8.2 Ferrocenhaltige Polymere zur Schaltung der Benetzbarkeit von Oberflächen	53
8.3 Modulierung der Aktivität von immobilisierten Grubbs II-Katalysatoren mit redox-responsiven Polymeren	60
8.4 Redox-responsive Schaltung der Durchlässigkeit von Polymer-modifizierten mesoporösen Silica-Filmen	74
8.5 Oberflächen-initiierte anionische Polymerisation von [1]Silaferrocenophanen zur Herstellung kolloidaler Precursormaterialien für Keramiken	86
9 Zusammenfassung und Ausblick	94
Literaturverzeichnis	97
Genehmigungen für die Verwendung von Inhalten anderer Verlage	120

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraft-Mikroskopie
AP	Anionische Polymerisation
ATRP	Atom-Transfer-Radikalische Polymerisation
Bu	Butyl
BZ-Reaktion	BELOUSOV-ZHABOTINSKI-Reaktion
CNT	Kohlenstoffnanoröhre
Cp	Cyclopentadienyl
CRP	Kontrolliert Radikalische Polymerisation
D	Abstand der Ankerpunkte
DEA	Diethylacrylamid
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMSB	Dimethylsilacyclobutan
DoPAT	2-(Dodecylthiocarbonothioylthio)-propionsäure
DPE	1,1-Diphenylethylen
DPhLi	1,1-Diphenylhexyllithium
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
Et	Ethyl
FcMA	2-(methacryloyloxy)ethyl-ferrocencarboxylat
FKN-Mechanismus	FIELD-KOROS-NOYES-Mechanismus
FRP	Freie Radikalische Polymerisation
GMA	Glycidylmethacrylat
GTP	Gruppentransfer-Polymerisation
h	Dicke der Polymerbürste
k_t	Geschwindigkeitskonstante des Kettenabbruchs
k_w	Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums
LbL	Layer-by-Layer
LCST	untere kritische Lösungstemperatur
$[M]$	Monomerkonzentration
M_n	Zahlenmittleres Molekulargewicht
M_w	Gewichtsmittleres Molekulargewicht
Me	Methyl
MMA	Methylmethacrylat
N	Polymerisationsgrad
N_A	Avogadro-Konstante
n -BuLi	n -Butyllithium
n_D	Brechungsindex
NHC	N -heterozyklischen Carben
NMP	Nitroxid-vermittelnde-Radikalische Polymerisation
OLED	Organische Leuchtdiode
P2VP	Poly-2-vinylpyridin
P4VP	Poly-4-vinylpyridin
PAAc	Polyacrylsäure
PAN	Polyacrylnitril
PANI	Polyanilin

PDMAEMA	Poly(<i>N,N</i> -dimethyl aminoethyl methacrylat)
PDMAPS	Poly(3-dimethyl(methacryloyloxyethyl)ammonium propane sulfonat)
PEI	Polyethylenimin
PEO	Polyethylenoxid
PFcMA	Poly-2-(methacryloyloxy)ethyl-ferrocencarboxylat
PFS	Polyferrocenylsilan
PGMA	Polyglycidylmethacrylat
Ph	Phenyl
PI	Polyisopren
PLA	Polymilchsäure
PMAAc	Polymethacrylsäure
PMAECo	Poly-2-(methacryloyloxy)ethyl-cobaltocencarboxylat
PMAECoPF ₆	Poly-2-(methacryloyloxy)ethyl-cobaltoceniumcarboxylat-hexafluorophosphat
PMEO ₂ MA	Poly(diethylenoxid)methacrylat
PMMA	Polymethylmethacrylat
[<i>P_n</i> •]	Radikalkonzentration
PNIPAM	Poly(<i>N</i> -isopropylacrylamid)
PPS	Polypropylensulfid
PS	Polystyrol
PSPP	Poly(3-[<i>N</i> -(3-methacrylamidopropyl)- <i>N,N</i> -dimethyl]ammoniopropane-sulfonat)
PTMA	Poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy-4-yl methacrylate)
PVA	Polyvinylalkohol
PVFc	Polyvinylferrocen
PVME	Polyvinylmethylether
RAFT	Radikalische Polymerisation unter reversiblen Addition-Fragmentierung-Ketten-Transfer
REM	Rasterelektronenmikroskopie
<i>R_g</i>	Gyrationsradius
ROMP	Ringöffnende-Metathese-Polymerisation
ROP	Ringöffnende-Polymerisation
SAM	Selbstorganisierte Monolage
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung
<i>s</i> -BuLi	<i>sec</i> -Butyllithium
SI-AP	Oberflächeninitiierte anionische Polymerisation
SI-ATRP	Oberflächeninitiierte Atom-Transfer-Radikalische Polymerisation
SI-NMP	Oberflächeninitiierte Nitroxid-vermittelnde-Radikalische Polymerisation
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxid
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
UCST	obere kritische Lösungstemperatur
VFc	Vinylferrocen
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
β -CD	β -Cyclodextrin
ΔE_{SR}	Energiebarriere

ν	Größenexponent
Σ	reduzierten Verankerungsdichte
σ	Pfropfdichte

Abbildungsverzeichnis

1.1	Anzahl der Veröffentlichungen zum Thema Oberflächenmodifikation (am 6. März 2015 in web of knowledge gelistete Publikationen zum Thema „Surface Modification“).	1
2.1	Parameter, die eine Polymerbürste beschreiben: Schichtdicke h und Abstand der Ankerpunkte D	5
2.2	Übergang zwischen dem Knäul- und Bürsten-Regime.	5
2.3	Dichteprofil einer Polymerbürste nach dem ALEXANDER-DEGENNES-Modell und mit parabolischen Verlauf, der eine besseren Näherung für reale Systeme bietet.	6
2.4	Strategien zur Immobilisierung von Polymeren: Physisorption (links), „grafting-to“- (mitte) und „grafting-from“-Methode (rechts).	7
2.5	Immobilisierung von Polymeren auf Oberflächen mittels Azid-Alkin-1,3-Dipolare-Cycloaddition.	8
2.6	Synthese von PS-Bürsten auf deuterierten PS-Nanopartikeln mittels SI-NMP.	11
3.1	Zusammenhang zwischen Gleichgewichtsenergie, Energieeintrag und physischem/chemischem Response.	13
3.2	Schematische Darstellung der Veränderung der Knäulkonformation aufgrund verschiedener Stimuli.	14
3.3	Auswahl an wichtigen pH und Temperatur responsiven Polymeren.	15
3.4	Struktur von elektrochromen Metallopolymeren.	22
3.5	Farbänderung des Fe(II)-haltigen Polymers 45 durch elektrochemische Oxidation.	22
3.6	Links: Schematischer FKN Mechanismus der BZ-Reaktion. Rechts: Strukturformel eines selbst-oszillierenden PNIPAM-Gels.	23
4.1	Klassen von Metallopolymeren: Hauptkette (I), Seitenkette (II), sternförmig (III) oder dendritische Strukturen (IV).	25
4.2	Polymere die als Precursor für funktionale Keramiken verwendet werden können.	27
4.3	Metallopolymere mit katalytischen Anwendungen.	28
4.4	NO-Sensor auf Basis von Metallopolymeren: (i) Elektropolymerisation von 64 auf einer Mikroelektrode, (ii) chemoresistive Antwort auf die Anwesenheit von NO.	29
5.1	Frühe Beispiele für Polymere mit Ferrocen in der Hauptkette.	32
5.2	Die vier verschiedenen Morphologien, die PVFc-b-PDEA in Wasser abhängig von Temperatur und Oxidationszustand annehmen kann.	38
5.3	Auswahl an ferrocenhaltigen Acrylaten und Methacrylaten.	39
5.4	Verschiedene Monomere mit lateral gebundenen Ferroceneinheiten.	39
6.1	Redox-gesteuerte Dispersion von mit PVFc -funktionalisierten CNTs.	41
6.2	Herstellung und Kontrolle der Permeabilität von PFS-LbL-Kapseln.	43
6.3	Redox-responsive Freisetzung eines Wirkstoffes aus PVFc-b-PMMA Nanokapseln.	43
6.4	Schematischer Aufbau einer elektrochemischen Zelle für Displays aus photonischen Kristallen (a). Cyclic Voltammogramm des PFS-Silica-Composites, das die beiden Redoxpeaks des PFS zeigt (b). Multipixel elektrochemische Zelle im reduzierten Zustand (c) und nachdem der mittlere Pixel mit 1,5 V (d) und 2,0 V (e) oxidiert wurde.	44

6.5	Redox-responsives Verhalten von PFcMA-haltigen elastomeren Opalfilmen. Oben: Im oxidierten Zustand zeigen die Filme ein starkes Quellverhalten beim Kontakt mit Wasser und somit eine Farbänderung. Unten: Im reduzierten Zustand tritt keine Farbänderung bei Kontakt mit Wasser auf.	45
6.6	Funktionalisierung von PS-Partikeln mit PFcMA-Bürsten. Diese zeigen ein redox-responsives Verhalten (rechts) und könne in magnetische Keramiken überführt werden.	45
7.1	Arbeitshypothese zur Schaltung der Aktivität von Katalysatoren (gelbe Sterne) durch Modulation des Quellverhalten einer oberflächenverankerten Polymer-schicht.	48

Schemataverzeichnis

2.1	Endfunktionalisierung von Polystyrol mit Thiol- und Trichlorsilangruppe mittels anionischer Polymerisation.	9
2.2	Synthese eines Copolymer aus Styrol und MMA mit einer Hydroxyl-Endgruppe mittels NMP.	9
2.3	Synthese von PS-Bürsten auf Gold mit Biphenyl-SAM als Initiator.	10
2.4	Synthese von PS-Bürsten auf mit immobilisierten DPHLi als Initiator.	10
3.1	Beispiele für Licht-responsive Polymere: Azobenzol-basiertes (oben) und Spiropyran-basiertes Polymer.	16
3.2	Synthese und Redox-Reaktionen von Poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy-4-yl methacrylat) (PTMA).	18
3.3	Oxidationsstufen von PANI: Vollständig reduzierte Leucoemeraldine Base (oben), halb oxidierte Emeraldine Base (mitte) und vollständig oxidierte Pernigraniline Base (unten).	19
3.4	Redox-Reaktionen an schwefelhaltigen Verbindungen: Oxidation von Thiolen zu Disulfide (oben) und Oxidation von Thioethern zu Sulfoxiden und Sulfonen. . . .	19
3.5	Schematische Darstellung der reversiblen, redox-gesteuerten Vernetzung eines Polymers über Disulfidbrücken.	20
3.6	Disulfid-Metathese, wie sie in selbst-heilenden Polyurethanen auftritt.	20
3.7	Einfluss des Oxidationsmittels auf PPS: Oxidation zum Sulfoxid (oben) und Sulfon mit anschließender Depolymerisation (unten).	21
3.8	Reversible Oxidation und Reduktion von Ferrocen und dem Ferrocenium-Kation. . .	23
3.9	Links: Reversible Oxidation von PMAECOPF ₆ , Rechts: Blockcopolymer aus PMAECOPF ₆ und PFCMA.	24
4.1	Synthese eines Selbst-heilenden Polymer durch Vernetzung mit Metallsalzen. . . .	27
5.1	Die ersten Synthesen von Ferrocen im Jahr 1951: Die Route von KEALY und PAULSON, die eigentlich Fulvalen herstellen wollten, (links) und die Synthese nach MILLER (rechts).	31
5.2	Thermische ringöffnende Polymerisation von Dimethyl[1]silaferrocenophan zu PFS.	32
5.3	Mechanismus der Übergangsmetall katalysierten ROP von Silaferrocenophanen. . .	33
5.4	Mechanismus der anionischen ROP von Dimethyl[1]silaferrocenophanen.	34
5.5	Interner Elektronentransfer bei der FRP von VFc, der zum Abbruch der Polymerisation führt.	35
5.6	Lebende anionische Polymerisation von VFc und Endcapping mit der „Carbanionenpumpe“ zur Herstellung von Blockcopolymeren mit Methacrylaten.	36
5.7	Lebende anionische Polymerisation von VFc und Endcapping mit Benzylglycidylether zur Herstellung von Block- und Sternkopolymeren mit PEO und PLA.	36
5.8	Kombination aus lebender anionischer Polymerisation von VFc und RAFT Polymerisation von DEA.	37
6.1	Synthese von PFS basierten Polyelektrolyten durch ROP und anschließende nukleophile Substitution.	42
8.1	Endfunktionalization of living poly(vinylferrocene) anions with tetraethoxysilane and grafted onto silica nanoparticle.	52

8.2	Surface-initiated Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP) of ferrocenyl methacrylate derivative on functionalized cross-linked polystyrene nanoparticles.	52
-----	--	----

1 Einleitung

I would like to start by emphasizing the importance of surfaces. It is at a surface where many of our most interesting and useful phenomena occur. We live for example on the surface of a planet. It is at a surface where the catalysis of chemical reactions occur. It is essentially at a surface of a plant that sunlight is converted to a sugar. In electronics, most if not all active circuit elements involve non-equilibrium phenomena occurring at surfaces. Much of biology is concerned with reactions at a surface.

- Walter H. Brattain^[1]

Bereits 1957 wurde von Nobelpreisträger *Walter H. Brattain* die Bedeutung von Oberflächen für viele Vorgänge sei es in der Biologie, der Elektrotechnik oder der Chemie herausgestellt.^[1] Z.B. sind für das Funktionieren eines Transistors die Grenzflächen zwischen Materialien mit unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften maßgeblich verantwortlich. Durch die -von Wechselwirkungen zwischen Wasser und der Oberfläche von Gesteinen- hervorgerufene Erosion wurden Täler geformt. Bei den für die Herstellung von vielen für die Industrie notwendigen Standard-Chemikalien wie z.B. Ammoniak oder Methanol eingesetzten heterogenen Katalysatoren finden die entscheidenden Reaktionen an der Katalysatoroberfläche statt.^[2] Doch insbesondere mit den Fortschritten auf dem Gebiet der Nanotechnologie im letzten Jahrzehnt wurde die Kontrolle über die Oberfläche gegenüber dem übrigen Volumen eines Körpers, dem sogenannten Bulk, immer wichtiger.^[3–6] Dies spiegelt sich auch in einer immensen Steigerung der Veröffentlichungen zu diesem Thema wider. In Abbildung 1.1 ist diese Entwicklung graphisch dargestellt: Während bis in die 70er Jahre nur wenige Publikationen zu diesem Thema erschienen, konnte insbesondere in den letzten 30 Jahren eine starke Zunahme festgestellt werden.

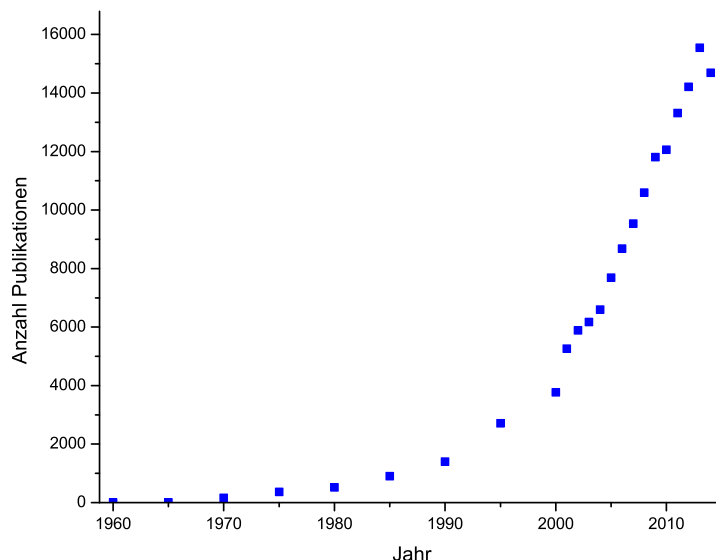


Abbildung 1.1: Anzahl der Veröffentlichungen zum Thema Oberflächenmodifikation (am 6. März 2015 in web of knowledge gelistete Publikationen zum Thema „Surface Modification“).

Um die Oberflächeneigenschaften wie Adhäsion, Benetzbarkeit oder chemische Stabilität eines Materials gezielt zu beeinflussen, gibt es mehrere Ansätze: Zum einen können durch gezielte Strukturierung im Nano- und/oder Mikrometer-Maßstab die Eigenschaften von Oberflächen

gesteuert werden.^[7] Zum anderen kann durch das (chemische) Aufbringen dünner Schichten die Oberflächen vieler Materialien gezielt manipuliert und Eigenschaften maßgeblich verbessert werden.^[8,9] Erstere Strategie findet heute beispielsweise Anwendung zur Herstellung von integrierten Schaltkreisen oder selbstreinigende Oberflächen, für deren Eigenschaften eine Strukturierung im Bereich von Nano- und Mikrometern verantwortlich ist. Durch das Aufbringen dünner Schichten mit einer Dicke in der Größenordnung von ein Viertel der Wellenlänge des sichtbaren Lichts werden beispielsweise Reflexionen an optischen Linsen (z.B. Brillengläser) verringert.

Während von Menschen geschaffene Oberflächen im Allgemeinen in ihren Eigenschaften statisch sind, sind Oberflächen in der Natur in der Lage „intelligent“ (im Englischen oft als *smart* bezeichnet) auf Veränderungen in der Umwelt zu reagieren und ihre Eigenschaften, wie Adhäsion, Permeabilität oder auch Farbe, den Umweltbedingungen anzupassen. Ein prominentes Beispiel sind Chamäleons, die die optischen Eigenschaften ihrer Haut den Umweltbedingungen anpassen.^[10] Pflanzen passen die Permeabilität der Blattoberfläche dem Angebot an Wasser an, um bei Wassermangel ein Austrocknen zu verhindern.^[11] Auch die menschliche Haut als „Grenzfläche“ des menschlichen Körpers kann intelligent auf äußere Reize reagieren und sich anpassen. So ist sie z.B. in der Lage bei erhöhter UV-Exposition nicht nur die entstandenen Schäden zu reparieren, sondern trifft auch Maßnahmen, um weitere Schäden zu verhindern.^[12]

Die Natur- und Ingenieurwissenschaften versuchen nach dem Vorbild der Natur neue Materialien zu erschaffen, die sich intelligent der Umwelt und deren Erfordernissen anpassen können.^[13–16] So könnten in Zukunft vielleicht Autoreifen ihr Adhäsionsverhalten intelligent den Witterungsbedingungen anpassen, sodass immer eine optimale Haftung auf der Straße erreicht wird, wodurch die Sicherheit im Straßenverkehr erhöht wird und das lästige Wechseln zwischen Sommer- und Winterreifen entfällt. Eine bereits realisierte Anwendung sind Beschichtungen, die die Bildung von Eiskristallen auf Glasscheiben bei tiefen Temperaturen verhindern.^[17]

Für die Herstellung solcher intelligenter Oberflächen sind Materialien notwendig, deren Eigenschaften sich durch äußere Reize (Stimuli) verändern können. Eine Substanzklasse mit solch einem Verhalten sind die sogenannten Stimuli-responsiven Polymere.^[18] Auf dem Gebiet dieser Polymere konnten in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht werden, sodass inzwischen eine große Bandbreite an Makromolekülen, die auf unterschiedlichste Reize reagieren, hergestellt werden können.

Auf der anderen Seite sind zur Herstellung von intelligenten Oberflächen neben Stimuli-responsiven Materialien auch neue und effiziente synthetische Strategien notwendig, um Oberflächen mit diesen zu beschichten. Dabei ist insbesondere die Stabilität solcher Schichten ein wichtiger Faktor, um eine lange Lebensdauer zu erreichen.^[19] Eine hohe Stabilität lässt sich chemisch gesehen beispielsweise durch eine kovalente Anbindung an die zu manipulierende Oberfläche erreichen. Es können wasserabweisende oder hydrophile Oberflächen erhalten werden, je nachdem ob die Beschichtung mit einem hydrophoben oder hydrophilen Polymer erfolgt.^[20–25] Immobilisierte Polymere können auch dazu genutzt werden, die Adhäsion bzw. die Reibung zwischen zwei Oberflächen zu modifizieren.^[26–28] Zum Beispiel können Oberflächen mit sehr geringer Reibung für die Verwendung in künstlichen „Gelenken“ geschaffen werden.^[29,30] Weiterhin verhindern Filme aus stark hydrophilen Polymeren die unspezifische Adhäsion von Proteinen und verbessern so die Verträglichkeit von Implantaten^[31]

Durch die Kombination von Stimuli-responsiven Polymeren mit synthetischen Methoden zur

Immobilisierung von Polymeren auf Oberflächen ist es nun möglich, solche intelligenten Oberflächen zu erhalten.^[32,33] Die Aufgabe der Wissenschaft ist es nun, sowohl das grundlegende Verständnis über das Verhalten dieser Polymere an der Grenzfläche zu erweitern als auch die synthetischen Methoden weiterzuentwickeln, um Stimuli-responsive Polymere zu immobilisieren. Mit diesen Entwicklungen sind Oberflächen mit verbesserten oder gänzlich neuen Eigenschaften zugänglich. Das Potential von solchen Oberflächen liegt nicht nur in der Steuerung makroskopischer Oberflächeneigenschaften wie z.B. Benetzbarkeit und Adhäsion. Es sind auch neue medizinische Anwendungen denkbar, in dem die Anhaftung von Zellen und Proteinen gezielt geschaltet werden kann.^[34] Durch die Verankerung von Stimuli-responsiven Polymeren in den Poren von Membranen, ist es möglich den Durchfluss und auch die Selektivität dieser Systeme durch äußere Reize zu steuern.^[35–37] Diese gezielte Steuerung des Transportes ist ein großer Schritt auf dem Weg die Eigenschaften von biologischen Membranen, sei es die menschliche Haut oder Zellwände, nachzuahmen.

2 Polymere an Oberflächen - Von den physikalischen Grundlagen zur Synthese von verankerten Polymeren

Wie in der Einleitung erläutert, sind immobilisierte Stimuli-responsive Polymere das Thema dieser Arbeit. In diesem Kapitel werden zum einen die notwendigen physikochemischen Grundlagen für das Verständnis des Verhaltens von Makromolekülen an Oberflächen erläutert und zum anderen Synthesestrategien zur Immobilisierung von Polymeren an Oberflächen vorgestellt.

2.1 Quantitative Beschreibung von Polymerbürsten

Der Ausgangspunkt für die Erforschung des Verhaltens von Polymeren an Oberflächen war vor ca. 60 Jahren die Entdeckung, dass Polymere, die fest an einer Oberfläche gebunden sind für Anwendungen interessante Eigenschaften haben. Z.B. können sie die Stabilität von Dispersionen erhöhen.^[38–42] Der Wunsch das Verhalten solcher Systeme verstehen zu können führte zur Entwicklung von theoretischen Modellen zur quantitativen Beschreibung von immobilisierten Polymeren durch ALEXANDER,^[43] DE GENNES^[44] und SEMENOV^[45].

Polymerkette nehmen in verdünnter Lösung eine knäulartige Gestalt an. Dies liegt in einer statistischen Verteilung der Bindungswinkel im Polymerrückgrat (sogenanntes „Freely-Jointed-Chain“-Modell) begründet.^[46] Die Ausdehnung eines Polymerknäuls, die durch den Gyrationsradius R_g beschrieben werden kann, ist dabei von der Abstoßung der Polymersegmente untereinander und der Wechselwirkung mit dem umgebenden Lösungsmittel abhängig. Aus der FLORY-Theorie ergibt sich, dass der R_g mit dem Polymerisationsgrad N nach Gleichung (2.1) skaliert.

$$R_g \sim N^\nu \quad (2.1)$$

Dabei ist der Exponent ν abhängig von der Qualität des Lösungsmittels und beträgt für ein ideales θ -Lösungsmittel (bei dem die Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen genauso groß sind wie die Wechselwirkungen zwischen zwei Polymersegmenten) $\nu = 0,5$ und für gute Lösungsmittel $\nu \cong 0,588$.^[47]

Die Gestalt einer an einer Oberfläche verankerten Kette weicht aufgrund der Wechselwirkungen mit der Oberfläche und der Einschränkung der Beweglichkeit der Kette, sowie des verfügbaren Platzes, von der einer Kette in Lösung ab. Weiterhin können Polymerketten auf einer Oberfläche nah beieinander verankert sein, wodurch sie in Wechselwirkung miteinander treten. Daher ist eine wichtige Größe der Platz, der einer Polymerkette zur Verfügung steht. Dieser kann durch den Abstand D der Ankerpunkte beschrieben werden (Abbildung 2.1).^[48] Wenn sich eine Polymerkette isoliert auf der Oberfläche befindet wird sie näherungsweise die gleiche Knäulgestalt (auch als Mushroom bezeichnet) wie in einem Lösungsmittel annehmen. Ihr R_g wird mit N^ν skalieren. Erreicht der Wert für D die Größenordnung einer Polymerkette, treten die Polymerketten miteinander in Wechselwirkung und die Konformation der Polymerketten ändert sich.

Dieser Punkt wird durch die Größe der reduzierten Verankerungsdichte (reduced tethered density) Σ beschrieben und ist abhängig vom Gyrationsradius der Polymerkette sowie der Pfropfdichte σ (Gleichung (2.2)).

$$\Sigma = \sigma \pi R_g^2 \quad (2.2)$$

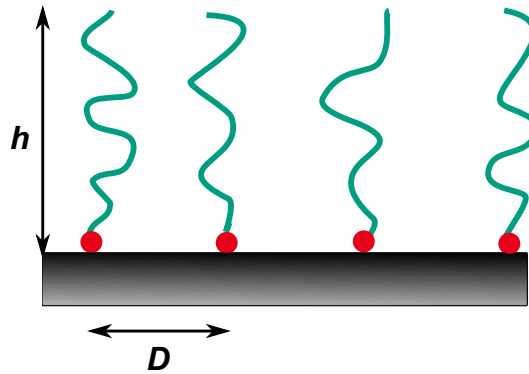


Abbildung 2.1: Parameter, die eine Polymerbürste beschreiben: Schichtdicke h und Abstand der Ankerpunkte D .

σ kann entweder aus der Dicke der Polymerschicht h , der Dichte des Polymers ρ und dem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n bestimmt werden (Gleichung (2.3)), oder als der Kehrwert der Fläche, die einer Polymerkette zur Verfügung steht, interpretiert werden (Gleichung (2.4))

$$\sigma = \frac{h\rho N_A}{M_n} \quad (2.3)$$

$$\sigma = \frac{1}{D^2} \quad (2.4)$$

Das Verhalten einer Polymerkette lässt sich in drei Regime einteilen: Einmal das Regime der schwachen Wechselwirkungen, bei der einer Kette ausreichend Fläche zur Verfügung steht ($\Sigma < 1$) und bei der die Kette eine Knäul-Gestalt annehmen kann. Dann den Übergangsbereich, in dem die Ketten beginnen, sich gegenseitig zu beeinflussen ($\Sigma \approx 1$), und schließlich -wenn den Polymerketten nur noch wenig Platz bleibt ($\Sigma \gg 1$)- das stark gestreckte Regime (Abbildung 2.2).

Letzteres Regime wird wegen der dichten Anordnung der stark gestreckten Ketten auch Bürsten-

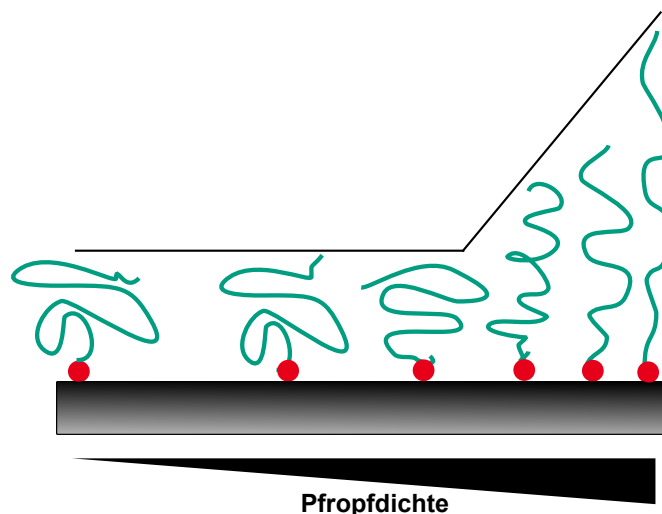


Abbildung 2.2: Übergang zwischen dem Knäul- und Bürsten-Regime.

Regime genannt. Die Übergänge zwischen den Regime sind jedoch nicht scharf und werden in

realen Systemen durch die dort vorherrschende statistische Verteilung der Ankerpunkte und der Polydispersität der Polymere noch weiter über einen größeren Bereich verteilt.^[49] Der Wert für Σ , bei dem der Übergang in das Bürsten-Regime stattfindet, wurde für einige Polymersysteme experimentell bestimmt und beträgt abhängig vom studierten System $\Sigma = 6 - 14$.^[50–52]

Das Verhalten einer solchen Polymerbürste wurde von ALEXANDER^[43] und DE GENNES^[44] theoretisch beschrieben. Unter der Annahme einer ebenen, nichtabsorbierenden Oberfläche, auf der monodisperse Polymerketten irreversibel angebunden sind, kann von einer konstanten Segmentdichte in der Polymerbürste (Kastenprofil) ausgegangen werden. Für reale Systeme trifft dies allerdings nicht zu. Eine bessere Näherung kann hierbei ein parabolisches Dichteprofil liefern (Abbildung 2.3).^[53]

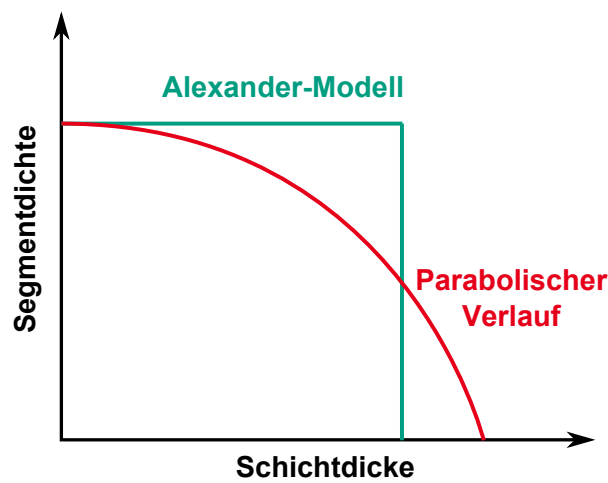


Abbildung 2.3: Dichteprofil einer Polymerbürste nach dem ALEXANDER-DEGENNES-Modell und mit parabolischen Verlauf, der eine besseren Näherung für reale Systeme bietet.

Nach dem ALEXANDER-DEGENNES-Modell wirkt die Abstoßung der einzelnen Polymersegmente, die eine Streckung der Kette bewirkt, dem Entropieverlust durch das Strecken der Kette entgegen. In der Bürste befinden sich diese beiden Kräfte im Gleichgewicht und daraus kann schlussendlich ein linearer Zusammenhang zwischen der Dicke der Polymerbürste D und dem Polymerisationsgrad hergeleitet werden (Gleichung (2.5)).

$$D \sim N\sigma^{\frac{1}{3}} \quad (2.5)$$

2.2 Synthese von immobilisierten Polymeren

Die Synthesemethoden zur Herstellung von immobilisierten Polymeren wurden über die Jahre konstant weiterentwickelt. Während frühe Arbeiten über immobilisierte Polymere sich vor allem mittels Physisorption gebundenen Polymeren beschäftigten,^[50,54–56] rückten mit der Entwicklung neuer Synthesemethoden, die eine Anbindung von Polymeren über kovalente Bindungen ermöglichen, chemisorbierte Polymere in den Fokus der Forschung.^[31,57–66] Kovalent gebundene Polymere können über zwei grundlegende Strategien hergestellt werden (Abbildung 2.4).

Zum einen können zuvor hergestellte Polymere mit reaktiven (End)-Gruppen mit funktionellen Gruppen auf der Oberfläche reagieren, die sogenannte „grafting-to“-Strategie. Gleichwohl diese Methode den Vorteil der Verwendung von etablierten Polymersynthesen in Lösung und der einfachen Charakterisierung der Polymere bietet, können mit dieser Methode keine hohen Pfropfdichten erhalten werden. Der Bildung hoher Pfropfdichten wirkt die sterische Abschirmung der Oberfläche durch bereits verankerte Polymere und der steigende osmotischen Druck in der Polymerbürste hohen Pfropfdichten entgegen.^[57,58,67]

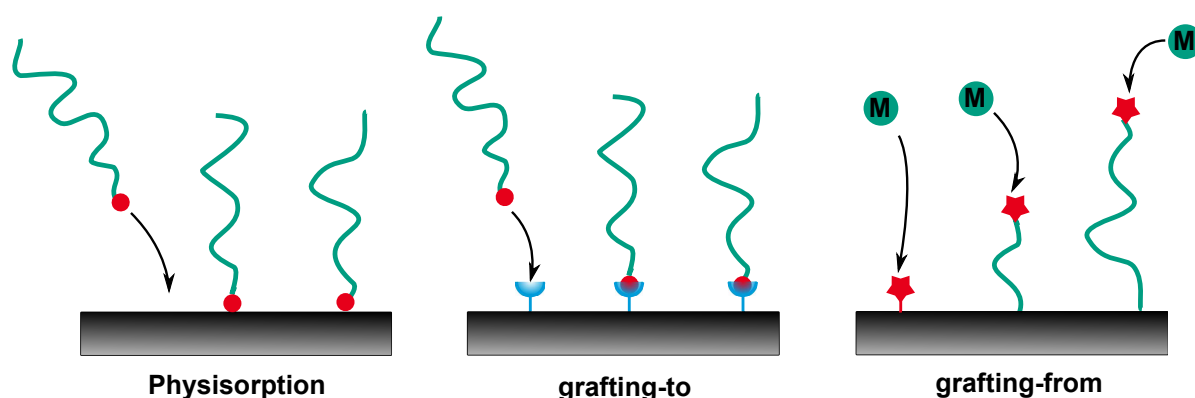


Abbildung 2.4: Strategien zur Immobilisierung von Polymeren: Physisorption (links), „grafting-to“- (mitte) und „grafting-from“-Methode (rechts).

Zum anderen lassen sich chemisorbierte Polymere auch herstellen, indem zuerst eine Oberfläche mit Initiator-Molekülen funktionalisiert wird und von diesen ausgehend die Polymerketten aufgebaut werden. Bei diesem „grafting-from“ können höhere Pfropfdichten erreicht werden, da nur die kleinen und mobilen Monomerbausteine an das aktive Kettenende diffundieren müssen. Allerdings sind die Polymerisationsbedingungen schlechter zu kontrollieren und die Analytik der gepropften Ketten gestaltet sich schwieriger.^[31,60,68]

Um ein „grafting-to“ durchführen zu können, sind sowohl auf der Oberfläche, als auch in dem zu verankernden Polymer reaktive Gruppen, die miteinander eine kovalente Bindung ausbilden können, notwendig. Von der Vielzahl an möglichen Kombinationen aus funktionellen Gruppen und Oberflächen werden insbesondere Thiole, die kovalent an Goldoberflächen anbinden^[69] und die Silanolgruppen auf der Oberfläche von Siliciumdioxid in Kombination mit Chlor- oder Alkoxysilanen häufig verwendet.^[70] Aber es können auch zuerst durch Immobilisierung von kleinen Molekülen geeignete funktionelle Gruppen auf der Oberfläche zur Verfügung gestellt werden, die dann zur Immobilisierung der Polymere verwendet werden können.^[71] Beispielsweise können zuerst Azidgruppen auf der Oberfläche aufgebracht werden, die anschließend zur Immobilisierung von alkintragenden Polymeren via Azid-Alkin-1,3-Dipolarer-Cycloaddition eingesetzt werden (Abbildung 2.5).^[72]

Die zur Immobilisierung benötigte funktionelle Gruppe kann auf verschiedene Methoden in das zu immobilisierende Polymer eingebracht werden. Entweder können statistisch im Polymer verteilte Gruppen verwendet werden oder es werden Polymere mit einer definierten Endgruppe hergestellt. Beispiele für die erste Strategie sind die Immobilisierung von Copolymeren mit 1-Methylvinylisocyanat auf mit Aminogruppen funktionalisierten Glasoberflächen^[73] und von Hydromethylsiloxancopolymeren auf mit Vinylgruppen funktionalisierten Oberflächen.^[74] Auch

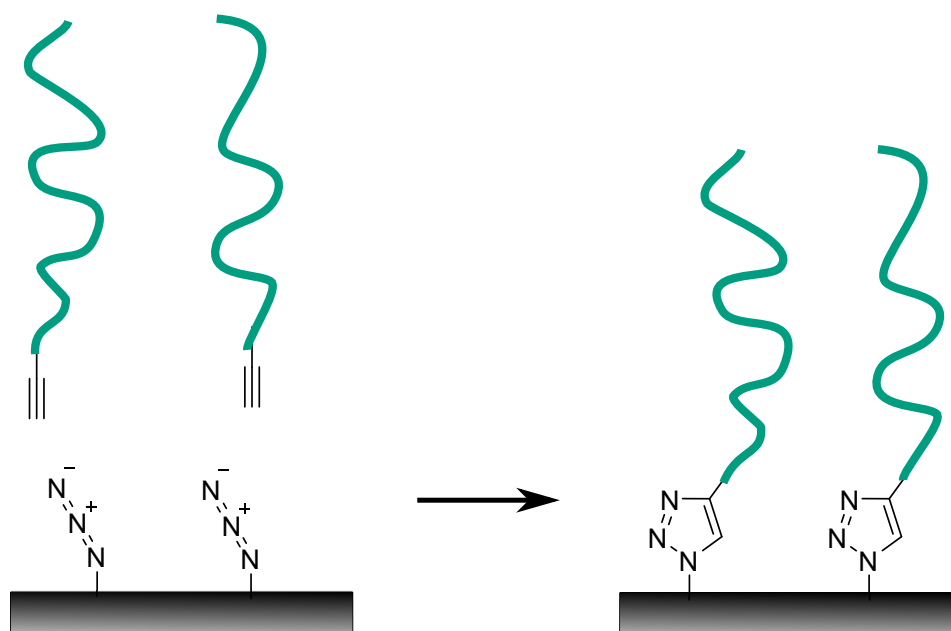


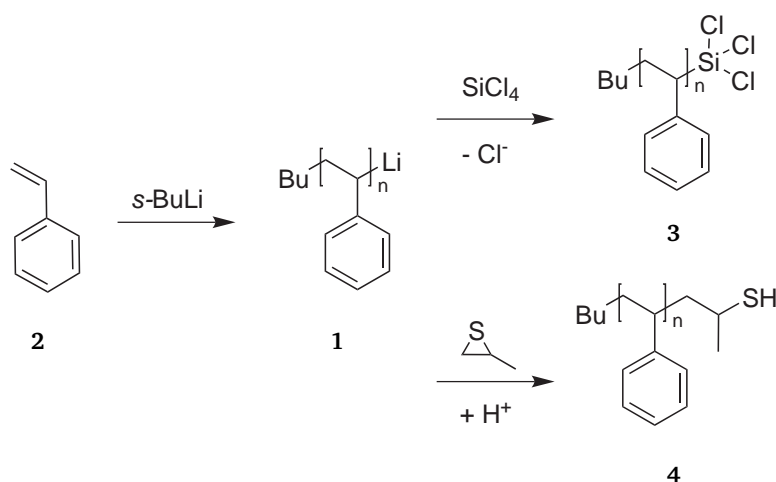
Abbildung 2.5: Immobilisierung von Polymeren auf Oberflächen mittels Azid-Alkin-1,3-Dipolare-Cycloaddition.

durch die Verwendung der Photochemie von Benzophenon können Polymere auf Oberflächen aufgebracht werden.^[75] Durch den durch UV-Licht ausgelösten $n-\pi^*$ oder $\pi-\pi^*$ -Übergang im auf der Oberfläche verankerten Benzophenon wird ein Diradikal gebildet, das mit aliphatischen C-H Bindungen über einen H-Abstraktions/Rekombinations-Mechanismus eine C-C-Bindung bildet. Außerdem erlaubt dieses Verfahren eine räumliche Kontrolle über die Anbindung. Über diese Route lassen sich z.B. licht-responsive Polymere immobilisieren.^[76]

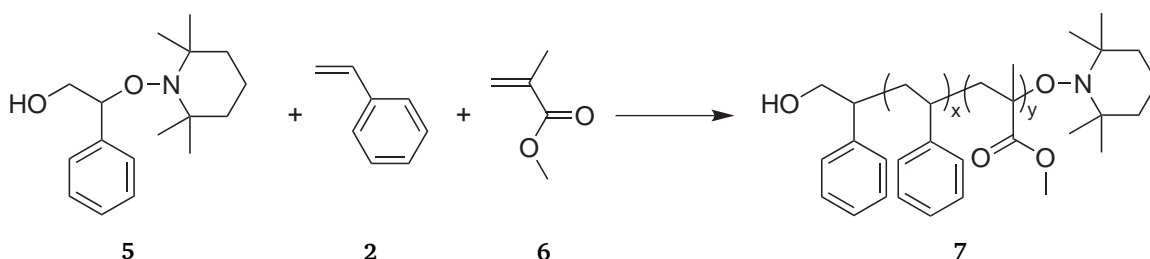
Für die zweite Strategie sind endfunktionalisierte Polymere notwendig. Diese können mittels lebenden und kontrollierten Polymerisationsmethoden erhalten werden.^[77] Beispielsweise können über lebende anionische Polymerisation hergestellte Polystyrylanionen **1** durch Reaktion mit Tetrachlorsilan mit einer Trichlorsilan-Endgruppe versehen werden, um diese anschließend an Silica-Oberflächen anzubinden.^[78] Alternativ können durch Reaktion von **1** mit Propylen-sulfid auch Polystyrolketten mit einer Thiol-Endgruppe zur Anbindung an Gold hergestellt werden.^[79,80]

RUSSEL und HAWKER verwendeten die Nitroxid-vermittelnde-Radikalische Polymerisation (NMP), um statistische Copolymere aus Styrol und Methylmethacrylat (MMA) zu synthetisieren (Schema 2.2).^[81] Dazu wurde als Initiator das Hydroxylgruppen-tragende Nitroxid **5** verwendet und die Polymere anschließend über die OH-Gruppe auf Silicium immobilisiert.

Bei einer „grafting-from“-Strategie wird von der Oberfläche polymerisiert, daher müssen auf der Oberfläche Initiator-Gruppen immobilisiert werden.^[57,60,62] Die Bandbreite an verfügbaren Methoden reicht dabei von der freien radikalischen Polymerisation,^[82–88] über kontrolliert radikalische,^[31,65,66,89] kationische^[63] und anionische Polymerisation,^[63] bis hin zur Gruppentransfer-Polymerisation (GTP)^[90] und der ringöffnenden Metathesepolymerisation (ROMP).^[64] Während für die anderen Methoden auf die genannte Literatur verwiesen wird, werden die Oberflächen-initiierte anionische und kontrolliert radikalische Polymerisation aufgrund der Be-



Schema 2.1: Endfunktionalisierung von Polystyrol mit Thiol- und Trichlorsilangruppe mittels anionischer Polymerisation.



Schema 2.2: Synthese eines Copolymer aus Styrol und MMA mit einer Hydroxyl-Endgruppe mittels NMP.

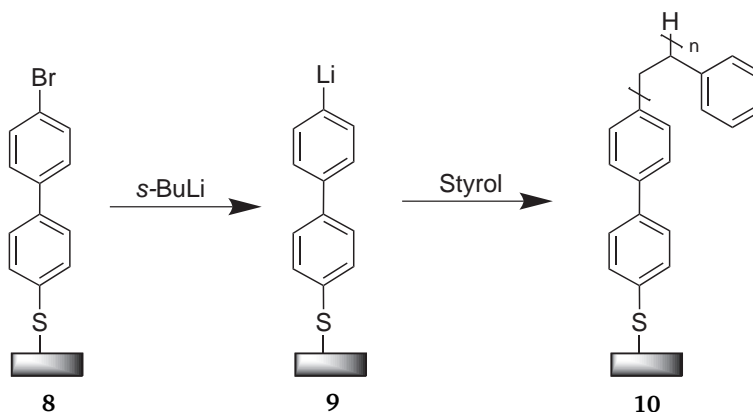
deutung für diese Arbeit im Folgenden näher betrachtet.

Obwohl die anionische Polymerisation (AP) eine der am längsten bekannten Polymerisationsmethoden ist^[91,92] -und außerdem eine der wichtigsten Methoden zur Herstellung von definierten Homo- und Blockcopolymeren ist^[77]- wurde sie kaum als Oberflächen-initiierte Polymerisation adaptiert.^[63] Die Probleme bei der Oberflächen-initiierten anionischen Polymerisation (SI-AP) liegen in der Immobilisierung der Initiatoren und den hohen Anforderungen an die Reinheit aller Reagenzien begründet. Während für die AP in Lösung benötigten Reagenzien (wie Lösungsmittel und Monomere) effiziente Aufreinigungs- und Trocknungsprotokolle verfügbar sind, stellt dies für die essentielle Komponente der SI-AP, die Oberfläche, ein großes Problem dar. Zum einen werden die funktionellen Gruppen auf der Oberfläche zur Anbindung des Initiators benötigt, zum anderen sind diese Gruppen, wie z. B. Silanolgruppen bei Silica, oft nicht mit der AP chemisch kompatibel, da sie meist entweder azide Protonen oder elektrophile Gruppen enthalten. Die als Initiator bei der AP in typischerweise verwendeten Alkylolithiumverbindungen lassen sich aufgrund ihrer hohen Reaktivität nicht direkt auf Oberflächen aufbringen, daher sind Strategien notwendig, um diese *in situ* auf der Oberfläche zu erzeugen.

Für die Funktionalisierung von Graphit kann die initiiierende Spezies durch Metallierung der aromatischen Ringe an der Graphitoberfläche mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) erzeugt werden.^[93] Mit diesem Initiator können Styrol

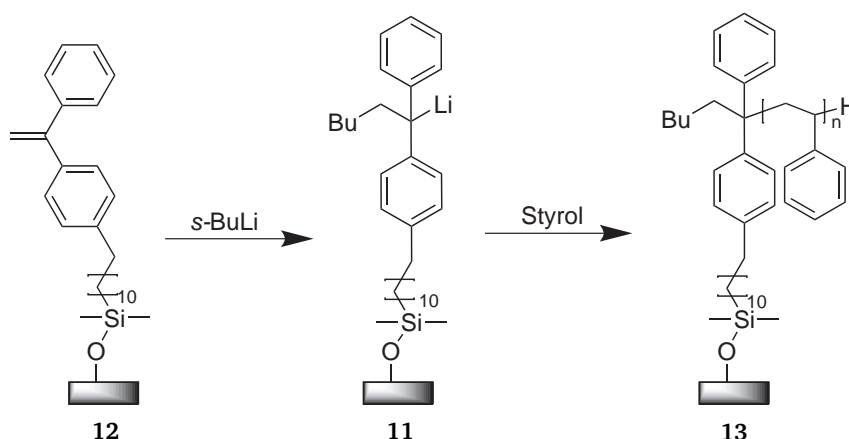
und MMA von der Oberfläche polymerisiert werden.

JORDAN *et al.* konnte Styrol anionisch von Goldoberflächen polymerisieren.^[94] Selbstorganisierte Monolagen (SAM) aus 4'-Brom-4-mercaptobiphenyl (**8**) wurden durch Halogenmetallaus-tausch in SAM aus 4'-Lithio-4-mercapto-biphenyl (**9**) überführt und erfolgreich zur Synthese von Polystyrolbürsten verwendet.



Schema 2.3: Synthese von PS-Bürsten auf Gold mit Biphenyl-SAM als Initiator.

Von den Gruppen um ADVINCULA und QUIRK wurde unabhängig voneinander die Verwendung von immobilisierten Diphenylethylen (DPE) als Preinitiator vorgestellt.^[95,96] DPE, das eine Chlorsilan-Gruppe trägt, wurde auf Siliciumwafer immobilisiert (Schema 2.4) und anschließend durch Reaktion mit *sec*-BuLi in ein immobilisiertes Diphenylhexyllithium (DPHLi, **11**) überführt. Mit diesem Initiator war es möglich, sowohl Styrol als auch Isopren anionisch zu polymerisieren.^[95,97] Außerdem wurde diese Methode auch verwendet um SiO₂-Partikel und Montmorillonit (ein Schichtsilikat) mit Polystyrol (PS) und Polyisopren (PI) zu funktionalisieren.^[96,98–100] Weiterhin konnten mit dieser Methode auch PS-*b*-PI Blockcopolymer-Bürsten^[97] und Bürsten aus mit Ethylenoxid endfunktionalisiertem PI hergestellt werden.^[95]



Schema 2.4: Synthese von PS-Bürsten auf mit immobilisierten DPHLi als Initiator.

Als Standardmethode zur Herstellung von Polymerbürsten haben sich in den letzten Jahren die kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden (CRP)^[77,101,102] etabliert.^[31,65,66,89,103] Diese Methoden zeichnen sich -insbesondere im Vergleich zur AP- durch eine hohe Toleranz

gegenüber funktionellen Gruppen und Kompatibilität mit einer großen Bandbreite an Reaktionsbedingungen, wie Temperatur und Lösungsmittel, aus. Die Kontrolle -im Vergleich zur klassischen freien radikalischen Polymerisation- wird durch ein Unterdrücken der Abbruchreaktionen (Rekombination und Disproportionierung) erreicht. Das Grundprinzip dafür ist eine Verringerung der Radikalkonzentration ($[P_n\bullet]$), da der Abbruch ein bimolekularer Prozess mit einer Geschwindigkeit $k_t \sim [P_n\bullet]^2$ ist, während das Wachstum einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung bezüglich der Radikalkonzentration ($k_w \sim [P_n\bullet][M]$) folgt. Die Verringerung der Radikalkonzentration wird durch ein schnelles Gleichgewicht zwischen den Radikalen und einer inaktiven, „schlafenden“ Spezies erreicht. Dabei liegt das Gleichgewicht weit auf der Seite der „schlafenden Spezies“. ^[101] Die drei am häufigsten verwendeten Varianten der CRP sind die Nitroxid-vermittelte-Radikalische-Polymerisation (NMP), ^[104–106] die Radikalische Polymerisation unter reversiblen Addition-Fragmentierung-Ketten-Transfer (RAFT) ^[101,107–110] und die Atom-Transfer-Radikalische Polymerisation (ATRP). ^[111–114] Zum Mechanismus dieser Polymerisationsmethoden in Lösung sei der Leser auf die entsprechenden Übersichtsartikel verwiesen. Alle drei Methoden können auch als Oberflächeninitiierte Polymerisation zur Herstellung von Polymerbürsten verwendet werden. ^[31,65,66,89,103] Beispielsweise wurden mittels SI-NMP Polymerbürsten aus Polystyrol auf deuterierten Polystyrol-Nanopartikeln hergestellt (Abbildung 2.6). ^[115] Dabei konnte eine gute Kontrolle über die Polymerisation ($PDI < 1,22$) bei Molekulargewichten bis 75 kg/mol erreicht werden.

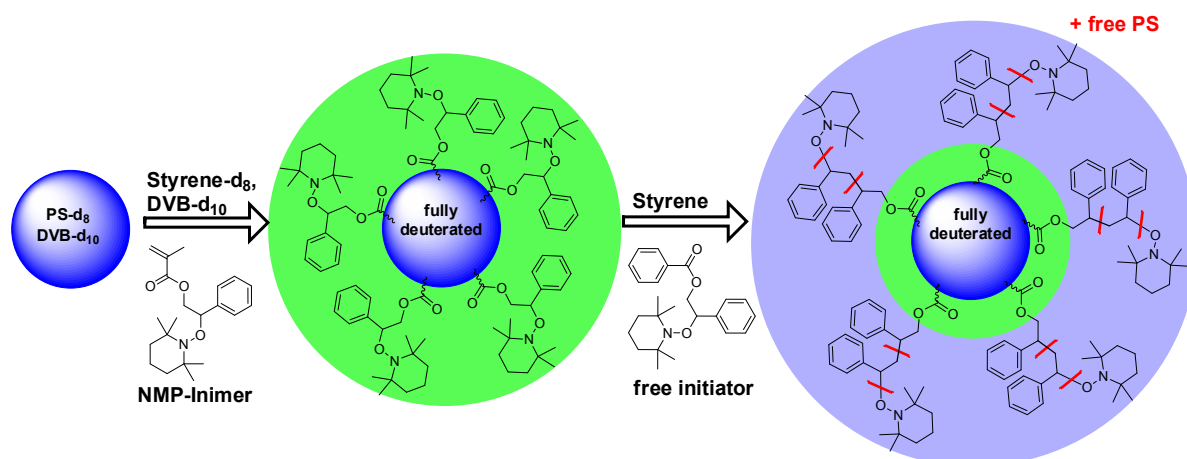


Abbildung 2.6: Synthese von PS-Bürsten auf deuterierten PS-Nanopartikeln mittels SI-NMP. ^[115]

Mittels RAFT können Homopolymerbürsten aus Polystyrol, PMMA oder Poly(*N,N*-dimethylacrylamid) auf Siliciumwafern hergestellt werden. ^[116] Nach diesem Protokoll lassen sich aber auch Blockcopolymerbürsten aus diesen drei Monomeren herstellen.

Die SI-ATRP wurde erstmals 1997 von HUANG und WIRTH beschrieben, die so Polyacrylamid-Bürsten auf Silica-Nanopartikeln herstellten. ^[117] Allerdings konnte zuerst keine gute Kontrolle über die Polymerisation an der Oberfläche erreicht werden. Wichtige Schritte bei der weiteren Entwicklung der SI-ATRP waren die Verbesserung der Kontrolle der Polymerisation durch zwei Entwicklungen: Zum einen die Entdeckung, dass zusätzlich zugesetzter freier Initiator die Kontrolle über die Polymerisation verbessert, ^[118] und zum anderen, dass durch den Zusatz von deaktivierender Cu(II)-Spezies Abbruchreaktionen unterdrückt werden. ^[119] Die schlechte-

re Kontrolle bei der SI-ATRP im Vergleich zur ATRP in Lösung beruht auf dem Konzentrationsgradienten zwischen der wachsenden Polymerbürste und der Lösung. Während bei der ATRP in Lösung die aktive Radikalspezies gleichmäßig auf das gesamte Volumen verteilt ist, sind bei der SI-ATRP diese lokal an der Grenzfläche konzentriert, während alle anderen Reaktanten (Cu-Spezies, Monomer) auf das gesamte Volumen verteilt sind. Daraus ergeben sich zwei Effekte, durch die lokal hohe Radikalkonzentration $[P_n\bullet]$ steigt die Wahrscheinlichkeit eines Abbruchs und durch die im Verhältnis zu $[P_n\bullet]$ niedrige Konzentration an Cu(II) verschiebt sich das Gleichgewicht von der „schlafenden“ zur aktiven Spezies, wodurch Abbrüche zunehmen. Sowohl die Zugabe von zusätzlicher deaktivierender Cu(II) Spezies, als auch die Zugabe von freiem Initiator wirkt diesen beiden Effekten durch Verschieben des Gleichgewichts auf die Seite der „schlafenden“ Spezies entgegen und verbessert so die Kontrolle über die Polymerisation. Auf Basis dieser Entwicklungen war es möglich, mit der SI-ATRP eine Vielzahl von Oberflächen mit Polymerbürsten aus verschiedenen, auch funktionalen, Monomeren und Polymerarchitekturen, die eine Vielzahl von potentiellen Anwendungsmöglichkeiten bieten, zu versehen.^[65,120–122]

3 Stimuli-responsive Polymere

Nachdem im vorherigen Kapitel allgemeine Synthesemethoden für immobilisierte Polymer behandelt wurden, werden in diesem Kapitel -die für diese Arbeit essentiellen- Stimuli-responsiven Polymere behandelt.

„Intelligente“ Polymere zeichnen sich durch ihre Fähigkeit aus, auf äußere Reize reagieren zu können. Dabei bewirkt ein Reiz (Stimulus) einen Übergang von einem Zustand in einen anderen (Abbildung 3.1).^[18] Dies kann formal als ein Übergang zwischen zwei Zuständen A und B verstanden werden, wobei eine bestimmte Energiebarriere ΔE_{SR} für diesen Übergang überwunden werden muss. Dabei bewirkt ein Energieeintrag durch einen Stimulus (z.B. eine Temperaturänderung von A' nach B') einen Übergang vom Zustand A in den Zustand B. Dies spiegelt sich in einer „Antwort“ des Systems in Form einer Änderung der physikalischen/chemischen Eigenschaften (A' nach B'') wider. Diese Antwort kann z.B. ein Kollabieren des Polymerknäuels sein.

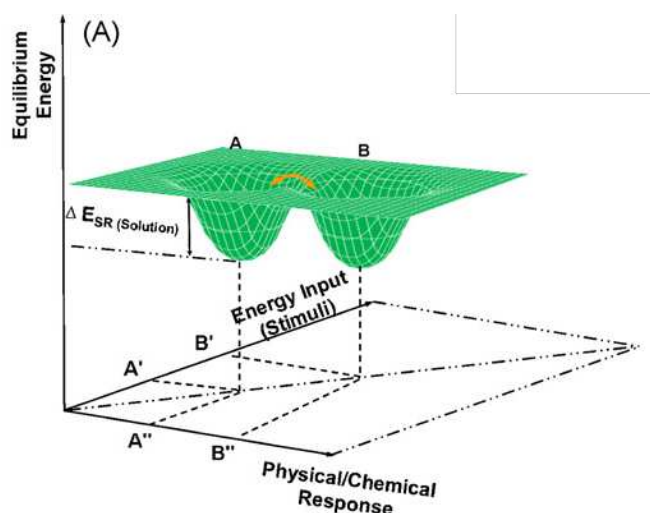


Abbildung 3.1: Zusammenhang zwischen Gleichgewichtsenergie, Energieeintrag und physischer/chemischer Antwort.^[18]

Dieses, als Stimuli-responsiv bezeichnete, Verhalten wird maßgeblich durch im Polymer vorhandene funktionelle Gruppen bestimmt. Eine Vielzahl solcher Funktionalitäten ist bekannt und unterschiedliche Funktionalitäten reagieren auf unterschiedliche Reize. Häufig verwendete Stimuli sind die Ionenstärke, der pH-Wert, Temperatur, Licht, mechanischer Stress, magnetische und elektrische Felder oder Elektronentransfer-Reaktionen (Redox).^[18,123–127]

Damit ein Polymer pH-responsive Eigenschaften zeigt, muss es funktionelle Gruppen enthalten, die Protonen aufnehmen (Basen) oder abgeben (Säuren) können.^[18] Bei diesen Polymeren, auch schwache Polyelektrolyte genannt, werden durch eine pH-Änderung Ladungen auf der Polymerkette generiert, deren elektrostatische Abstoßung, zu einem Strecken der Polymerkette führt. Vertreter dieser Klasse von Stimuli-responsiven Polymeren sind zum einen die Polysäuren, wie Polyacrylsäure (PAAc, 14) und Polymethacrylsäure (PMAAc, 15), zum anderen Polybasen, wie z.B. Polyethylenimin (PEI, 16), Poly-4-vinylpyridin (P4VP, 17) oder Poly(N,N-dimethyl ami-

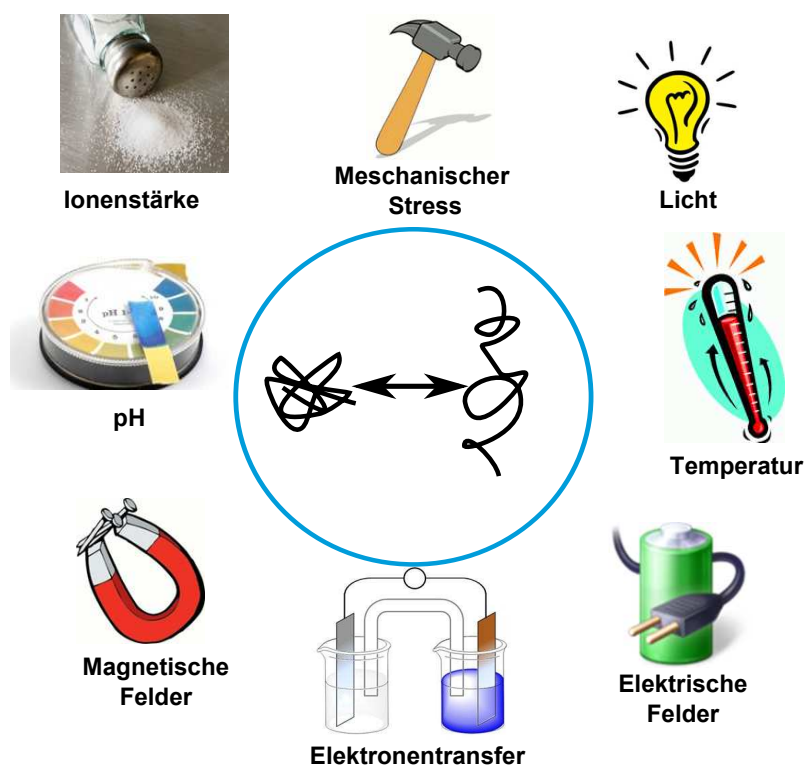


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Veränderung der Knäulkonformation aufgrund verschiedener Stimuli.

noethyl methacrylat) (PDMAEMA, **18**).

Ein weiterer sehr gut untersuchter Stimulus ist die Temperatur, aufgrund der Möglichkeit, diese einfach und reversibel von Außen zu steuern.^[128–130] Einige Polymere zeigen temperaturabhängige Veränderungen ihrer Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln. Bei den Temperatur-responsiven Polymeren wird zwischen denen, die eine untere kritische Lösungstemperatur (LCST), und denen, die eine obere kritische Lösungstemperatur (UCST) zeigen, unterschieden. Eine LCST bezeichnet dabei das Temperaturminimum der spinodalen Entmischungskurve einer binären Mischung (Polymer und Lösungsmittel). Unterhalb der LCST ist dabei das Polymer gelöst, während oberhalb der LCST eine Entmischung auftritt. Der gegenteilige Effekt tritt bei Polymeren mit einer UCST auf, unterhalb dieser sind die Polymere unlöslich im Lösungsmittel und oberhalb dieser mischen sich Polymer und Lösungsmittel.

Der bekannteste Vertreter der Temperatur-responsiven Polymeren mit einer LCST ist das Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAM, **19**) mit einer LCST von 32°C.^[130] Aber auch Poly(oligoethylenoxid)methacrylate, wie das PMEO₂MA (**20**, LCST = 26°C),^[131] und PDMAEMA^[132] zeigen eine LCST. Der großen Bandbreite an Polymeren mit einer LCST stehen nur wenige Arbeiten über die UCST von Polymeren gegenüber, so zeigt z.B. Polymethylmethacrylat (PMMA) eine UCST in wässrigem Ethanol.^[133] Während einige Polymere wie Polyethylenoxid (PEO) oder Poly(vinyl methylether) (PVME) unter extremen Bedingungen ($T < 0^{\circ}\text{C}$ oder $T > 100^{\circ}\text{C}$) eine UCST in Wasser zeigen, sind aktuell die beiden zwitterionischen Polymere Poly(3-dimethyl(methacryloyloxyethyl)ammonium propane sulfonat) (PDMAAPS, **21**) und Poly(3-[*N*-(3-methacrylamidopropyl)-*N,N*-dimethyl]ammonio propane sulfonat) (PSPP, **22**) die

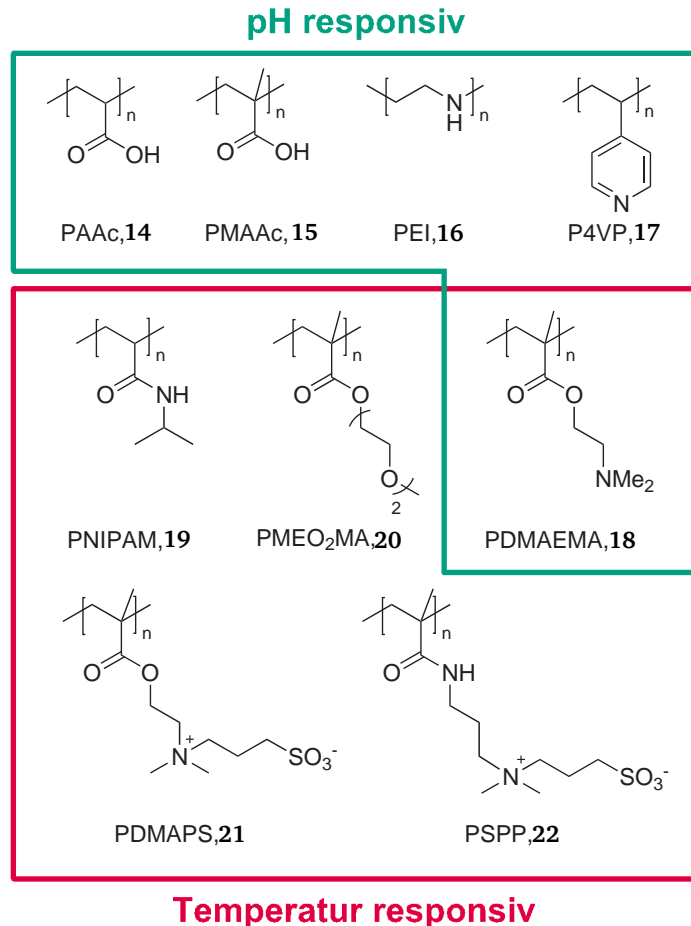


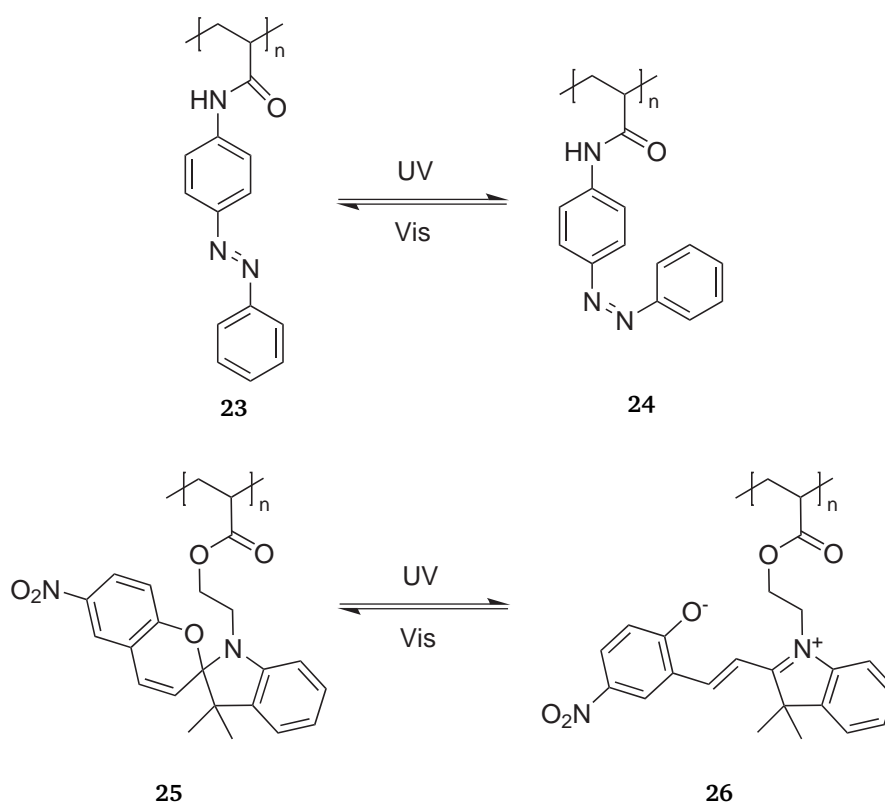
Abbildung 3.3: Auswahl an wichtigen pH und Temperatur responsiven Polymeren.

einzigsten Homopolymere, die eine UCST in Wasser bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C zeigen.^[134]

Die bisher vorgestellten Stimuli haben den entscheidenden Nachteil, dass ihre Antwort auf den Stimulus, unabhängig von der eigentlichen Antwortgeschwindigkeit des Polymersystems, entscheidend durch die Kinetik des Diffusionsvorganges des Stimulus bestimmt wird. Sei es der Stofftransport bei pH- und Ionen-responsiven Polymeren oder der Wärmetransport bei Temperatur-responsiven Polymeren. Dies verzögert die Antwort des Polymersystems, da der Stimulus langsam in das Material diffundieren muss. Dieses Problem tritt bei Licht, sowie magnetischen oder elektrischen Feldern als Stimuli nicht auf, da sie -von außerhalb angewendet- das Material durchdringen können. Dadurch entfällt die Diffusion des Stimulus als geschwindigkeitsbestimmender Schritt und schnellere Schaltvorgänge sollten möglich sind.^[135–138]

Licht als Stimulus bietet darüber hinaus noch die Möglichkeit einer guten räumlichen Kontrolle über die Anwendung des Stimulus, z.B. durch Masken oder Laser. Die Licht-Responsivität eines Polymers wird dabei durch photochrome Moleküle im Polymer erreicht.^[125,135] Diese organischen Farbstoffe isomerisieren reversibel unter Bestrahlung mit Licht. Meist wird diese Isomerisierung durch Anregung mit UV-Licht ausgelöst. Durch die Änderung der Geometrie des Moleküls wird das Dipolmoment und damit die Polarität des Moleküls verändert. Die Reversion in den Ausgangszustand wird entweder durch Einstrahlung von langwelligerem Licht

oder durch thermische Anregung ausgelöst. Zwei Beispiele sind in Schema 3.1 abgebildet. So werden insbesondere Azobenzole als Licht-responsive Gruppen verwendet. Dabei erfolgt unter UV-Licht eine Isomerisierung des *trans*-Isomer **23** zum *cis*-Isomer **24**, das ein höheres Dipolmoment besitzt.^[139] Die Reiso-merisierung erfolgt entweder unter sichtbarem Licht oder mittels thermischer Anregung. Ein weiteres Beispiel sind Spiropyran-basierte Polymere. Dabei kann mittels Lichteinstrahlung zwischen der Spiropyran-Form **25** und der zwitterionischen Merocyanin-Form **26** reversibel geschaltet werden.^[76,140]



Schema 3.1: Beispiele für Licht-responsive Polymere: Azobenzol-basiertes (oben) und Spiropyran-basiertes Polymer.

Polymersysteme, die auf ein externes elektrisches Feld reagieren, indem sie ihre Form oder ihr Volumen verändern, sind insbesondere aufgrund ihrer Fähigkeit elektrische Energie in mechanische Energie umzuwandeln interessant.^[138,141–143] Ihre Fähigkeit ein elektrisches Feld in eine mechanische Antwort umzuwandeln, basieren oft auf einem anisotropen Quellen eines Polyelektrolythydrogels, dessen Ionen in Richtung der Anode oder Kathode verschoben werden.^[138] So werden in hydrolysierten Polyacrylamidgelen die Protonen in Richtung der Anode gezogen, während die im Polymernetzwerk immobilisierten Acrylat-Anionen in Richtung der Kathode abgelenkt werden. Dies verursacht einen uniaxialen Stress im Polymergel und somit eine Deformation des Polymers im elektrischen Feld.^[144] Die Bandbreite an verwendbaren Polymeren, die dieses Verhalten zeigen, reicht von in der Natur vorkommenden Polymeren, wie Chitosan^[145] oder Alginat,^[146] bis zu einer Vielzahl von synthetischen Polymeren wie Polyvinylalkohol,^[147] Polyallylamin^[148] oder Polyacrylsäure.^[149] Weiterhin können auch neutrale Polymere dieses Verhalten zeigen, entweder wenn sie als mit einer Salzlösung gequollenen Hydrogel einem elektrischen Feld ausgesetzt werden^[150,151] oder durch die Anwesenheit von stark polarisier-

baren Komponenten (wie z.B. TiO₂-Partikeln) im Polymer.^[136]

Ein magnetisch-responsives Verhalten von Polymermaterialien wird im Allgemeinen durch die Verbindung von Polymeren mit magnetischen (Nano)-Partikeln erreicht.^[136,137,152,153] Diese können entweder in einem dreidimensionalen Netzwerk immobilisiert sein^[154,155] oder kovalent mit dem Polymer verbunden sein.^[156–158] So können z.B. magnetische Fe₃O₄-Nanopartikel in PNIPAM-oder Polyvinylalkohol-basierte Gele eingebaut werden.^[136,159] Es wurden aber auch die Oberfläche von Eisen-Nanopartikel mittels SI-ATRP mit PS funktionalisiert.^[157] Auch ein *Grafting to* ist möglich, wie z.B. für ferromagnetische Cobaltpartikel, die mit endfunktionalisiertem Polyacrylnitril (PAN) beschichtet wurden, gezeigt wurde.^[158]

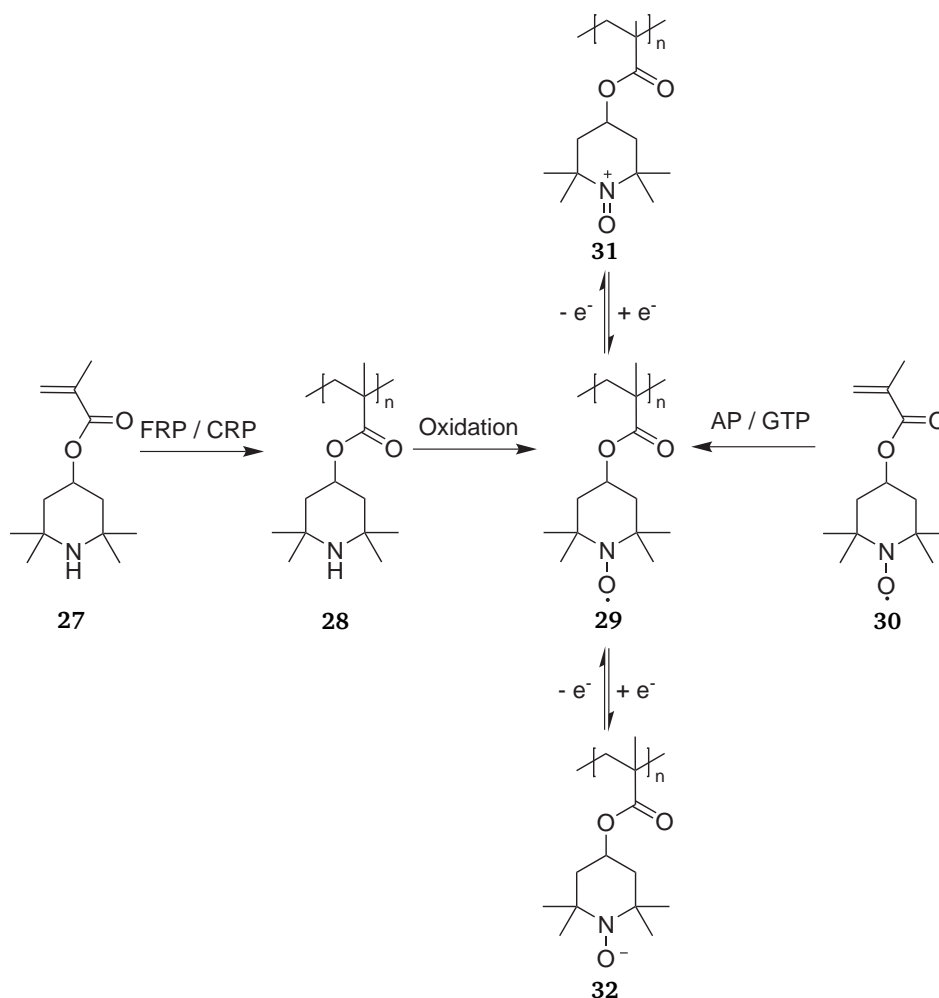
3.1 Redox-aktive Polymere

Polymere können auch auf einen (elektro)chemischen Redox-Stimulus reagieren. Dieser Stimulus steht in dieser Arbeit im Fokus und wird deshalb im Folgenden näher betrachtet.

Bei Redoxprozessen werden Elektronen von redox-aktiven Funktionalität aufgenommen oder abgegeben und dadurch deren Oxidationsstufe verändert. Von besonderem Interesse sind diese Polymere für medizinische Anwendungen, da bei vielen pathologischen Prozessen, wie z.B. Entzündungen, Oxidationsmittel in Form von reaktiven Sauerstoff- oder Stickstoffspezies eine wichtige Rolle spielen.^[127] Dieser Oxidationsprozess kann eine Änderung des osmotischen Drucks im Material (durch eine Änderung der Anzahl an Gegenionen), der Polarität oder zu Vernetzungs- und Depolymerisationsreaktionen führen. Dies wiederum führt zu Veränderungen in den makroskopischen Eigenschaften, wie der Löslichkeit, dem Quellverhalten oder den mechanischen Eigenschaften. Da diese Polymere Elektronen reversibel aufnehmen und abgeben können, sind sie als Speicher für elektrische Energie von Interesse und können z.B. als Elektrodenmaterialien in Batterien eingesetzt werden.^[160]

Eine Vielzahl von redox-aktiven funktionellen Gruppen können in Polymere eingebaut werden und führen so zu redox-responsiven Polymeren. Das Spektrum reicht von organischen Verbindungen, wie Nitroxide^[160] oder konjugierten Polymeren,^[161–163] über Verbindungen mit schweren Hauptgruppenelementen, wie z.B. Schwefel,^[164–166] bis hin zu metallhaltigen Verbindungen, wie Metallkomplexe^[167–169] oder Metallocene.^[170–172] Diese Verbindungsklassen werden im Folgenden genauer vorgestellt.

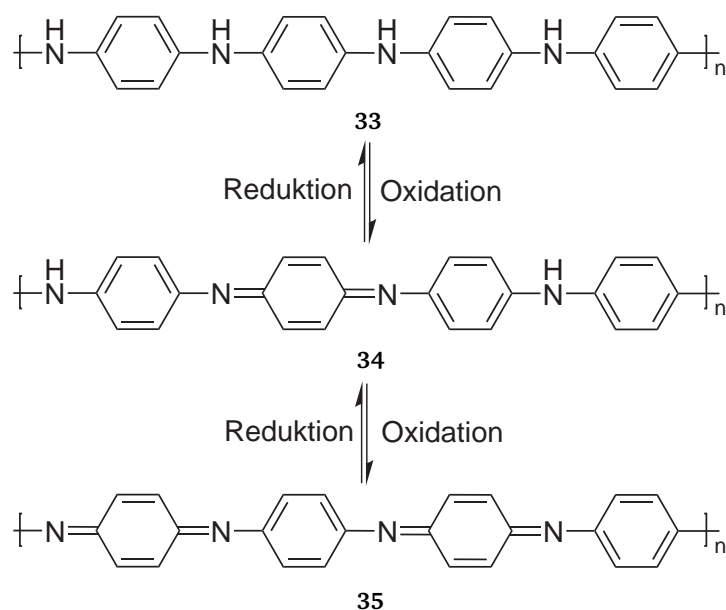
Als Batteriematerialien sind insbesondere Polymere, die organische Radikale enthalten, untersucht worden.^[160,173] Das prominenteste Beispiel in dieser Stoffgruppe ist das 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxid (TEMPO). Eine Vielzahl an Makromolekülen, die diese funktionelle Gruppe enthalten, wurden synthetisiert. Erstmals gelang dies 2002 NAKAHARA *et al.* in Form des Poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy-4-yl methacrylate) (PTMA, **29**).^[174] Dazu wurde 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy-4-yl methacrylate (**27**) frei radikalisch polymerisiert und anschließend zu dem entsprechenden Nitroxid oxidiert. Alternativ, insbesondere zur Herstellung definierter Polymere, können auch kontrolliert radikalische Polymerisationen zur Herstellung des Precursorpolymeren **28** verwendet werden.^[175,176] Direkt ist PTMA durch anionische Polymerisation^[177] oder GTP^[178] von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy-4-yl-methacrylate (**30**) zugänglich. Das erhaltene Polymer **29** lässt sich reversibel zu Aminoxyanion **32** reduzieren oder zum Oxyammoniumkation **31**. Später wurden eine Vielzahl von anderen Polymeren mit TEMPO-Gruppen, wie z.B. Polysiloxane^[179] oder Polynorbornene^[180] hergestellt.



Schema 3.2: Synthese und Redox-Reaktionen von Poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy-4-yl methacrylat) (PTMA).

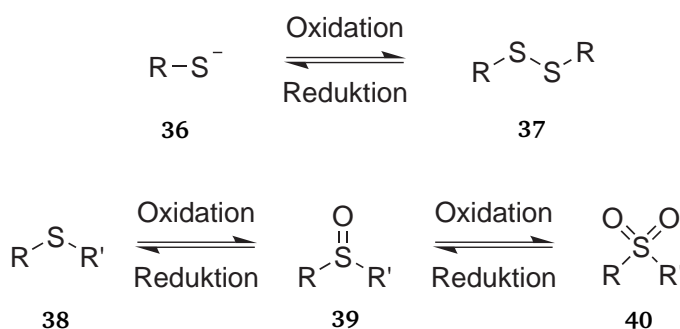
Ein weiteres Redox-aktives Polymer ist Polyanilin (PANI). Dieses lässt sich mit verschiedenen Methoden durch oxidative Kopplung von Anilin herstellen.^[162] Die vollständig reduzierte Form **33**, die sogenannte Leucoemeraldin-Base, wird leicht zur Emeraldin-Base **34** oxidiert und anschließend zur vollständig oxidierten Pernigranilin-Base **35** weiteroxidiert.

Im Gegensatz zu den beiden anderen Oxidationszuständen ist die teilweise protonierte Emeraldin-Base elektrisch leitfähig.^[181] Diese Abhängigkeit der Leitfähigkeit und auch der daraus resultierenden Farbe vom Oxidationszustand ist die Basis für eine Vielzahl von Anwendungen.^[162] So können PANI-Filme als optische Sensoren für Vitamin C eingesetzt werden.^[182] Composite mit PANI eignen sich als elektrochemische Detektoren für Oxidationsmittel, wie z.B. Wasserstoffperoxide.^[183] Weiterhin können diese Materialien als elektrochromatische Fenster, die sich elektrisch in der Farbe schalten lassen, eingesetzt werden.^[184] Auch in der Elektronik kann die Redox-Aktivität von PANI genutzt werden, sei es als Speicher für elektrische Energie^[185] oder als nicht-flüchtiger Datenspeicher.^[186] Eine weitere Anwendung sind Redox-schaltbare Membrane.^[187] So steigt die Durchlässigkeit von PANI-Membranen für neutrale und negativ geladene Moleküle bei Oxidation von der Leucoemeraldin- zur Emeraldin-Form an. Bei weiterer Oxidation zur Pernigranilin-Form wird eine Selektivität für Anionen erreicht. Auch kön-



Schema 3.3: Oxidationsstufen von PANI: Vollständig reduzierte Leucoemeraldine Base (oben), halb oxidierte Emeraldine Base (mitte) und vollständig oxidierte Pernigraniline Base (unten).

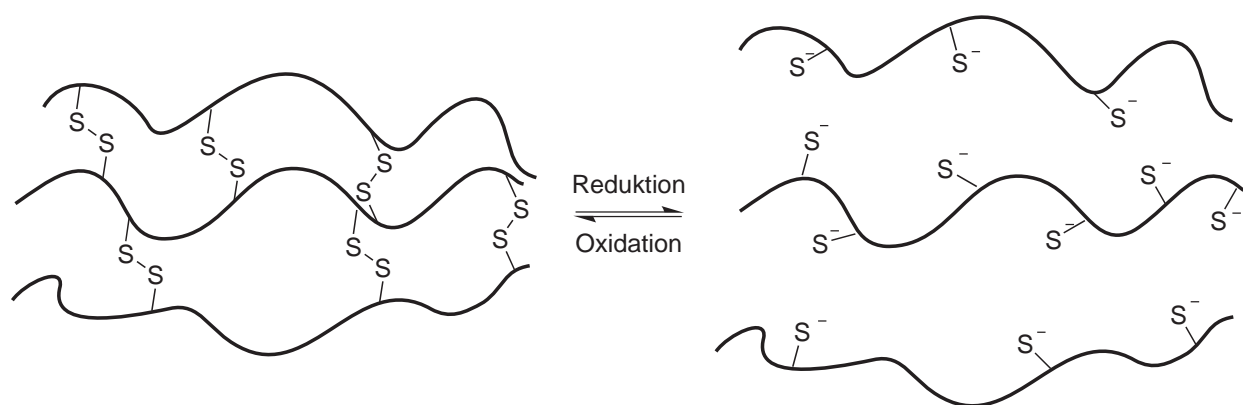
nen Kapseln aus PANI hergestellt werden.^[188] Durch einen Redox-Stimulus ist es möglich eine eingeschlossene Ladung freizusetzen.



Schema 3.4: Redox-Reaktionen an schwefelhaltigen Verbindungen: Oxidation von Thiolen zu Disulfide (oben) und Oxidation von Thioethern zu Sulfoxiden und Sulfonen.

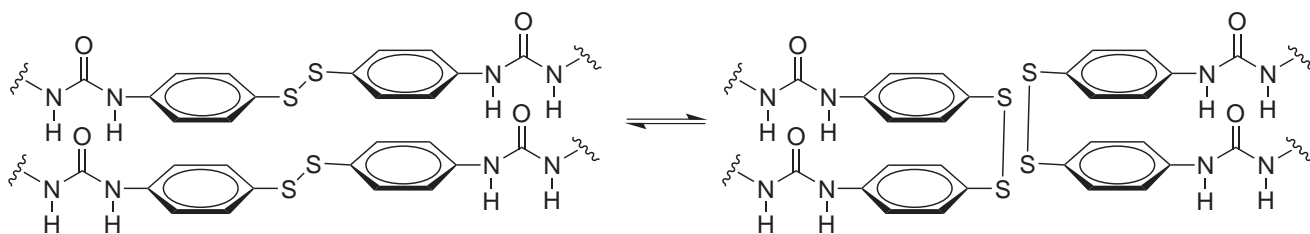
Schwefel ist an vielen biochemischen Redoxprozessen beteiligt,^[189–191] daher haben insbesondere schwefelhaltige redox-responsive Polymere große Aufmerksamkeit für medizinische Anwendungen erfahren.^[127,164] Thiole, bzw. unter physiologischen Bedingungen Thiolat-Anionen (**36**), können leicht zu den entsprechenden Disulfiden (**37**) oxidiert werden. Die entstehenden Disulfide sind, insbesondere in Anwesenheit freier Thiole, eine dynamische Struktur, sodass es zu einem schnellen und andauernden Austausch der organischen Reste zwischen der oxidierten und der reduzierten Form kommt.^[192] Abhängig von der Position der Thiol/Disulfid-Gruppen im Polymer kommt es bei Redox-Prozessen zu unterschiedlichen Veränderungen der Struktur. Wenn sich die Disulfid-Gruppen im Polymer-Rückgrat befinden, bewirkt eine Reduktion einen Abbau des Polymers in oligomere Bruchstücke, während es bei Polymeren mit Thiolen in der Seitenkette unter Oxidation zu Vernetzungsreaktionen kommt.

Werden über Disulfidbrücken vernetzte Polymermaterialien einem Reduktionsmittel oder freien Thiolen ausgesetzt, werden die Vernetzungspunkte aufgebrochen (Schema 3.5).^[193,194] Dies kann zur Freisetzung eines eingeschlossenen Wirkstoffes genutzt werden. So können z.B. Kapseln aus Polymethylacrylsäure mittels Layer-by-Layer (LbL)-Technik hergestellt und anschließend durch Veresterung mit Dithiothreitol vernetzt werden.^[195] Diese Kapseln können durch Glutathion, ein in Zellen vorkommendes thiolhaltiges Peptid, unter Disulfidmetathese aufgelöst werden und sie eignen sich so für biomedizinische Anwendungen. Mit Disulfiden vernetzte Gelatine-Nanopartikel wurden als Träger für Plasmid-DNA, die unter den reduktiven Bedingungen im Zellinneren freigesetzt wird, untersucht.^[196]



Schema 3.5: Schematische Darstellung der reversiblen, redox-gesteuerten Vernetzung eines Polymers über Disulfidbrücken.

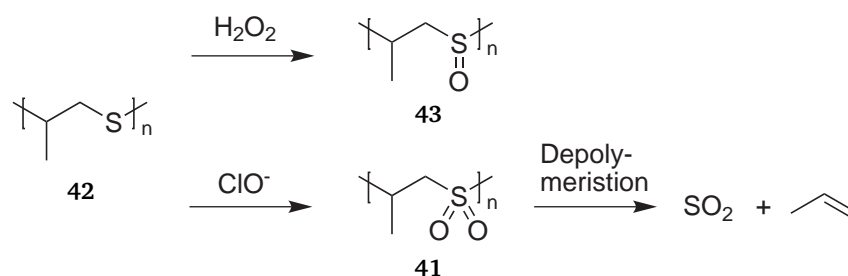
Eine andere Anwendung sind selbst-heilende Materialien. Durch das ständige Brechen und Bilden der dynamischen Disulfidbrücken^[192] können Materialien nach einer Beschädigung wieder durch kovalente Bindungen verbunden werden.^[197] So können Disulfid-haltige Epoxidharze, durch Wärmebehandlung wieder zusammengefügt werden und sie zeigen eine vollständige Erholung in den mechanischen Eigenschaften.^[198] Bis(4-aminophenyl)disulfid-haltige Polyurethan-Elastomere (Schema Schema 3.6) zeigen sogar bei Raumtemperatur selbstheilende Eigenschaften.^[199]



Schema 3.6: Disulfid-Metathese, wie sie in selbst-heilenden Polyurethanen auftritt.

Thioether-basierte Polymere (**38**) können zu Sulfoxiden (**39**) und weiter zu Sulfonen (**40**) oxidiert werden. Eine große Anzahl dieser Polymere ist literaturbekannt.^[164] Die am besten untersuchte Vertreter dieser Klasse sind die Poly-1,2-alkylensulfide. Diese Polymere können durch Ringöffnende-Polymerisation von Episulfiden nach einem anionischen^[200] oder Insertions-Mechanismus^[201–203] hergestellt werden.

Während Thioether recht unpolar sind, steigt bei der Oxidation zum Sulfoxid die Hydrophilie des Polymers. So bilden Poly(ethylenoxid-*b*-propylensulfide-*b*-ethylensulfide) (PEO-*b*-PPS-*b*-PEO)-Blockcopolymere Vesikel in Wasser.^[204] Durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid zu den entsprechenden Sulfoxiden **41** wird der vorher hydrophobe PPS-Block wasserlöslich und die Vesikel zerfallen zu den einzelnen Polymerketten. Dies kann ausgenutzt werden um eine eingeschlossene Ladung freizusetzen. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch vernetzte Nanopartikel aus PPS.^[205] Durch die höhere Hydrophilie nach der Oxidation kommt es zu einem starken Quellen der Partikel.



Schema 3.7: Einfluss des Oxidationsmittels auf PPS: Oxidation zum Sulfoxid (oben) und Sulfon mit anschließender Depolymerisation (unten).

Werden diese Polymere weiter zu den entsprechenden Sulfonen oxidiert, tritt neben einer weiter gesteigerten Hydrophilie ein weiterer Effekt auf (Schema Schema 3.7). Das entstandene Polypropylensulfon (**41**) depolymerisiert zu Schwefeldioxid und Olefinen.^[206] Dies führt zu einer schnelleren Freisetzung des eingeschlossenen Wirkstoffes, im Vergleich zur Oxidation zu den Sulfoxiden. Dies kann ausgenutzt werden, um die Freisetzung-Kinetik abhängig von der Stärke des Oxidationsmittel zu steuern. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die analogen Selen-haltigen Polymeren.^[207]

Neben den rein organischen redox-aktiven Polymeren existiert auch noch eine Vielzahl an Polymeren, deren Redox-Eigenschaften durch Metallatome verursacht werden. Diese sogenannten Metallopolymere werden in Bezug auf ihre Synthesen und allgemeinen Eigenschaften im Kapitel 4 behandelt, jedoch wird im Rahmen dieses Kapitels auf den Redox-Stimulus von Metallopolymeren eingegangen.

Bei Metallopolymeren wird die Redox-Aktivität durch das Vorhandensein von Metallatomen, die in mehreren Oxidationsstufen vorkommen können, verursacht. Die Bandbreite reicht dabei von Metallkomplexen bis zu metallorganischen Polymeren.^[208] Aus der Klasse der Metallkomplexe sind insbesondere Polymere auf Basis von multidentalen Pyridinliganden hinsichtlich ihrer Eigenschaften gut untersucht.^[167,169,209] Diese Polymere können z.B. als elektrochrome Materialien verwendet werden. Das Ru(II)-haltige Polymer **44** kann durch Anlegen einer Spannung von +0,5 V zum entsprechenden Ru(III)-haltigen Polymer oxidiert werden, wodurch sich die Farbe von rot nach grün verändert.^[210] Ein anderes Beispiel ist das Fe(II)-haltige Polymer **45**, dessen Farbe sich innerhalb weniger Sekunden reversibel von violett nach schwach gelb schalten lässt.^[211]

Ruthenium-Terpyridin und -Bipyridin Komplexe sind auch Katalysatoren für die oszillierende BELOUSOV-ZHABOTINSKI (BZ) Reaktion.^[212,213] Der Mechanismus der BZ-Reaktion nach FIELD,



Werden diese Ru-Komplexe nun an Polymere gebunden und das Polymer in eine Bromat und Malonsäure-haltige Lösung gebracht, werden nun die Ru-Einheiten im Polymer periodisch oxidiert und wieder reduziert, wodurch sich die Eigenschaften des Polymers auch periodisch verändern. Insbesondere wurde dies für PNIPAM-basierte Copolymere untersucht. Bei linearen Copolymeren kommt es aufgrund der unterschiedlichen Polarität des reduzierten und oxidierten Ru-haltigen Monomers zu einer oszillierenden Verschiebung der LCST des Polymers und somit zu einer oszillierenden Löslichkeit des Polymers im Reaktionsmedium (Wasser).^[214] Wird nun das vernetzte Polymer **46** verwendet, kommt es durch die periodische Oxidation und Reduktion zu einem oszillierenden Quellen und Schrumpfen des Gels.^[215–217]

Von den metallorganischen Polymeren sind insbesondere die Metallocen-basierten Polymere im Fokus der Forschung.^[171,172,218–222] Ferrocen, das bekannteste Metallocen, ist als Redox-responsive Gruppe hervorragend geeignet. Neben der hohen Stabilität, guten Verfügbarkeit und leichten Funktionalisierbarkeit zeichnen insbesondere die hohe Reversibilität des Elektronen-

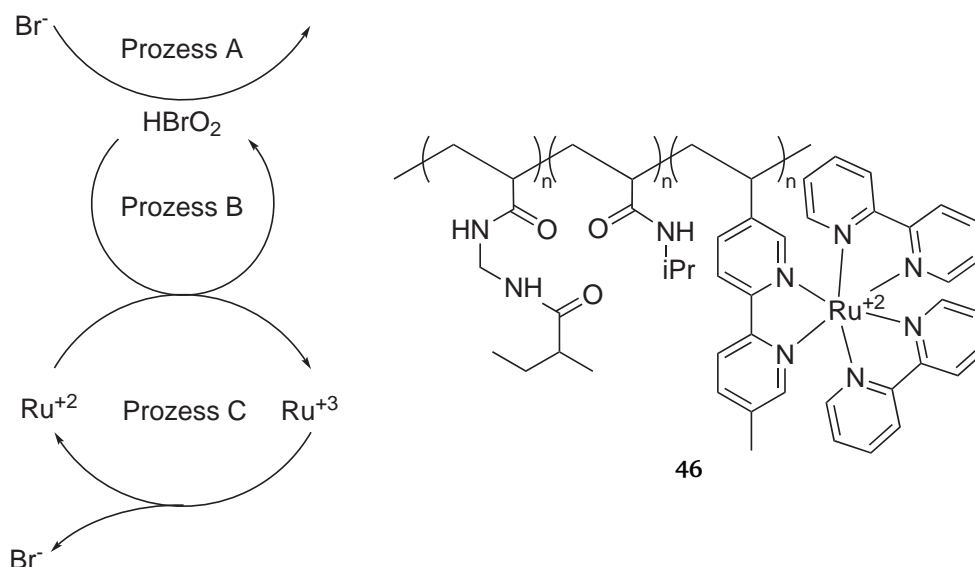
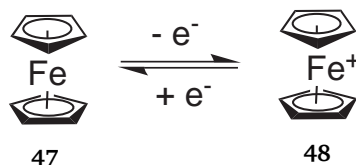


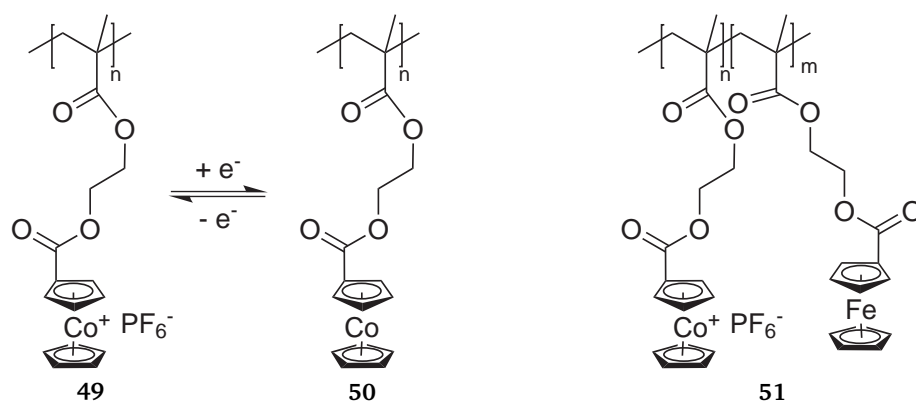
Abbildung 3.6: Links: Schematischer FKN Mechanismus der BZ-Reaktion. Rechts: Strukturformel eines selbst-oszillierenden PNIPAM-Gels.

transfers und der stark unterschiedlichen Eigenschaften im reduzierten und oxidierten Zustand des Ferrocen aus. Wird Ferrocen (47) zum Ferrocenium-Kation (48) oxidiert, kommt es zu einem Übergang vom einem hydrophoben in einen hydrophilen und geladenen Zustand.^[223,224] Für ferrocenhaltige Polymere bedeutet das ein starkes Quellen aufgrund des durch die Ladungen verursachten Polyelektrolyteffektes.^[225–228] Für Anwendungen von ferrocenhaltigen Polymeren sei auf die Kapitel 5 und 6 verwiesen.



Schema 3.8: Reversible Oxidation und Reduktion von Ferrocen und dem Ferrocenium-Kation.

Auch andere Metallocene zeigen ein Redox-responsives Verhalten. Z.B. kann Poly-2-(methacryloyloxy)ethyl-cobaltoceniumcarboxylathexafluorophosphat (PMAECOPF₆, 49) reversibel zum neutralen Poly-2-(methacryloyloxy)ethyl-cobaltocencarboxylat (PMAECO, 50) reduziert werden, wobei die leichte Oxidierbarkeit des reduzierten Zustandes die Anwendungen einschränkt.^[229,230] Blockcopolymere aus PMAECOPF₆ und Poly-2-(methacryloyloxy)ethyl-ferrocencarboxylat (PFcMA) zeigen zwei Redoxstufen. Zum einen können sie zum vollständig neutralen Blockcopolymer reduziert werden, zum anderen ist auch eine Oxidation des PFcMA-Blocks möglich, wodurch ein vollständig geladenes Blockcopolymer erhalten wird.^[231]



Schema 3.9: Links: Reversible Oxidation von PMAECOPF₆, Rechts: Blockcopolymer aus PMAECOPF₆ und PFcMA.

4 Metallopolymere

Nachdem im vorherigen Kapitel gezeigt werden konnte, dass Metallopolymere interessante Redox-Eigenschaften besitzen, werden in diesem Kapitel Strukturen und Anwendungen von Metallopolymeren vorgestellt.

Der Einbau von Metallatomen in Makromoleküle ermöglicht die Verbindung der Eigenschaften von Metallen, wie Magnetismus, elektrische Leitfähigkeit und katalytische Aktivität mit den mechanischen Eigenschaften und der guten Verarbeitbarkeit von Polymeren. Über 60 Jahren Forschung auf diesem Gebiet haben zu Materialien mit vielfältigen Anwendungen geführt. Metallopolymere können unter anderem als Sensoren, Datenspeicher oder Katalysatoren eingesetzt werden.^[208,232–240] Die Bandbreite an Metallen, die in Polymere eingebaut werden können, reicht von den Hauptgruppenmetallen (p-Block des Periodensystems) über die Übergangsmetalle (d-Block) bis hin zu den Lanthanoiden und Actinoiden (f-Block). Metallopolymere werden anhand des Einbauortes der Metallatome im Makromolekül in vier Klassen eingeteilt.^[209] Zum einen werden die linearen Polymere, bei denen die Polymere mit den Metallatomen in der Hauptkette (Klasse I) eingebaut sind, von denen mit lateral gebundene Metalleinheiten (Klasse II) unterschieden. Zum anderen existieren verzweigte Systeme, bei denen entweder das Metallatom das Zentrum einer sternförmigen Struktur sein kann (Klasse III) oder Teil einer dendritischen Struktur ist (Klasse IV). Da diese Arbeit sich ausschließlich mit Polymeren der Klasse I und II beschäftigt, sei für verzweigte Strukturen auf die vielen Übersichtsartikel verwiesen, die dieses Themenfeld behandeln.^[171,219,241–245]

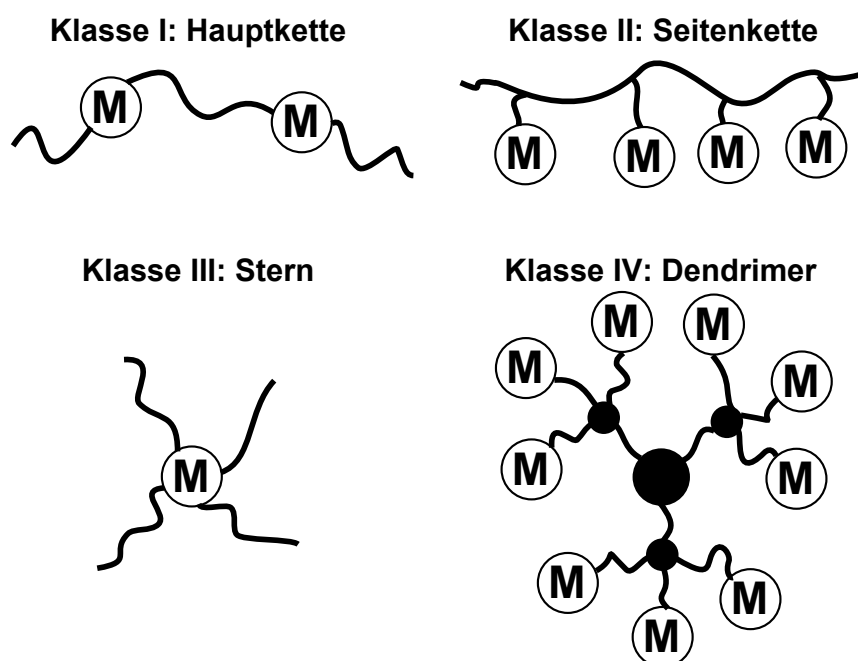


Abbildung 4.1: Klassen von Metallopolymeren: Hauptkette (I), Seitenkette (II), sternförmig (III) oder dendritische Strukturen (IV).

Weiterhin muss bei Metallopolymeren nach der Art der Bindung der Metallzentren unterschieden werden. Diese kann entweder eine statische oder im Wesentlichen irreversible Bindung sein, wie eine kovalente Bindung. Alternativ können die Bindungen schwächer sein und ein reversibles und dynamisches Bindungsverhalten zeigen, wie es bei nicht-kovalenten Koordinations-

Verbindungen auftritt.

Das erste Metallopolymer, Polyvinylferrocen (PVFc), ist schon seit 1955 bekannt.^[246] Die weitere Erforschung dieser Makromoleküle wurde jedoch durch die meist schlechte Löslichkeit und dem Mangel an Methoden zur Charakterisierung, wie NMR-Spektroskopie oder Gelpermeationschromatographie (GPC), die heute selbstverständlich sind, gehemmt.^[247–249] Wie schon 1970 von EBERHARD NEUSE und HAROLD ROSENBERG, zwei Pioniere auf dem Gebiet der Metallopolymer, erkannt wurde:

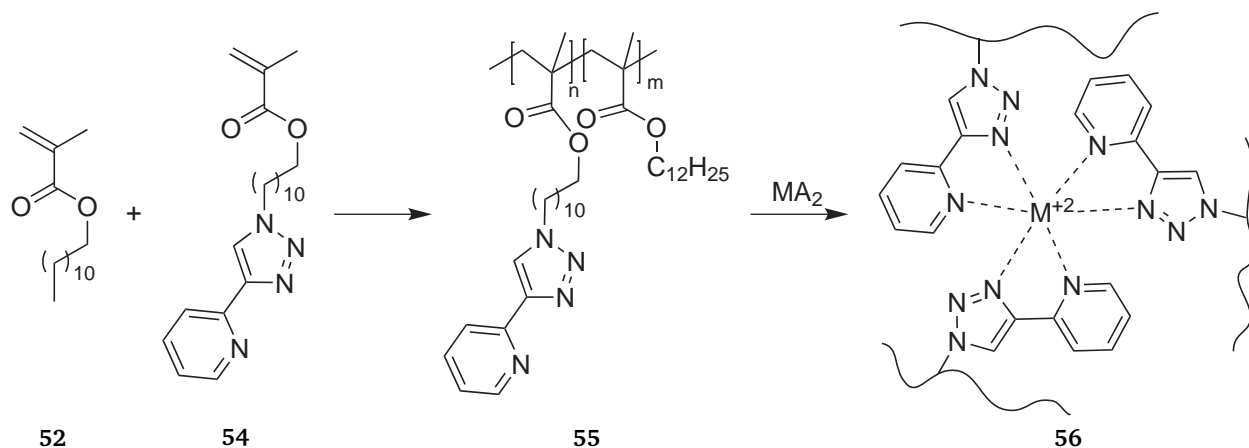
“as we set out to take a critical inventory of the past accomplishments in this field we soon find ourselves faced with the realization that progress has been very modest indeed. Many of the structural assignments given, obviously, are hypothetical and need rigorous analytical verification, and the description of experimental procedures and polymer properties more often than not has been superficial or lacking altogether.”^[250]

Erst ab den 1990er Jahren konnten durch die Entwicklung neuer Synthesemethoden, die hochmolekulare und lösliche Metallopolymere zugänglich machten, der Durchbruch erzielt werden. Im nächsten Schritt konnten definierte Polymere und komplexere Polymerarchitekturen hergestellt werden. Durch die Möglichkeit diese auch zu charakterisieren und in größeren Mengen herzustellen, kamen auch die Materialeigenschaften und potentielle Anwendungen in den Blick der Forschung.^[233] Diese Entwicklung wird anhand des Beispiels der ferrocenhaltigen Polymere in 5 aufgezeigt. Die Entwicklungen auf dem Gebiet der Synthese von Metallopolymeren in den letzten Jahren wurde in einer Vielzahl von Übersichtsartikeln und Buchkapiteln zusammengefasst.^[171,208,218,244,251–259]

4.1 Anwendungen von Metallopolymeren

Auch die Anwendungsgebiete von Metallopolymeren sind sehr vielfältig: Neben den schon in Kapitel 3.1 beschriebenen Anwendungen als Redox-responsive Materialien, können Metallopolymere auch in anderen Bereichen eingesetzt werden. Polymere, die ein dynamisches Bindungsverhalten zeigen, könne als selbstheilende Materialien eingesetzt werden.^[260] Auch Metallopolymere mit diesen dynamischen Bindungen wurden hinsichtlich solcher Anwendungen untersucht.^[261] So können Copolymere aus Lauryl-methacrylat (**52**) und dem Triazol-Bipyridinhaltigem Methacrylat **53** hergestellt werden.^[262] Durch Zugabe von zweiwertigen Metallsalzen erfolgt eine Vernetzung der Polymere. Wird FeCl_2 oder $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ als Vernetzer verwendet, können Materialien erhalten werden, die bei Erwärmen auf Temperaturen von 50-100°C Risse selbstständig verschließen.

Durch ihren Metallanteil eignen sich Metallopolymere auch als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Keramiken.^[263] Dabei liegt der Vorteil in der einfachen Formgebung des Polymers und die spätere Überführung in eine (normalerweise schwer zu verarbeitende) Keramik. Zu den ersten für diese Anwendungen untersuchten Polymere gehört die Stoffgruppe der Poly(silylenacetylene). Von den Poly(silylenacetylenen) war vorher schon bekannt, dass sie gute Ausgangsmaterialien zur Herstellung von SiC-Keramiken auch in Verbindung mit anorganischen Füllstoffen sind.^[264] Das Ferrocen-haltige Poly(silaacetylene) **57** kann durch Pyrolyse in eine Mischung aus β -SiC und $\text{Fe}_x\text{Si}_y\text{C}_z$ -Phasen überführt werden. Wird stattdessen das Cobalt-haltige Derivat **58** verwendet, erhält man eine Keramik bei der CoSi_2 in eine Kohlenstoffmatrix eingebunden ist.^[265] Später wurden hypervernetzte Polyyne mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ funktionalisiert



Schema 4.1: Synthese eines Selbst-heilendes Polymer durch Vernetzung mit Metallsalzen.

und anschließend in eine Keramik mit Cobalt-Nanokristallen überführt. Diese Keramiken zeigen ein ferromagnetisches Verhalten mit einer hohen Magnetisierbarkeit.^[266,267]

Hypervernetzten Polyferrocenylsilanen **59** können durch Pyrolyse entweder in Fe_3Si oder α -

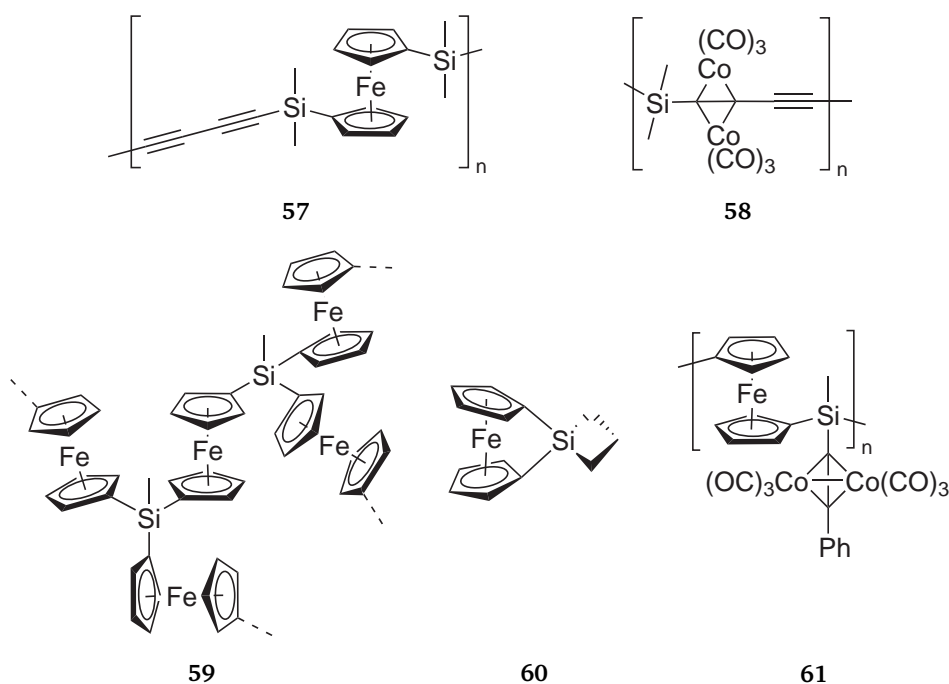


Abbildung 4.2: Polymere die als Precursor für funktionale Keramiken verwendet werden können.

Fe_2O_3 -haltige Keramiken überführt werden, wobei das Produkt von der Atmosphäre, unter der die Pyrolyse durchgeführt wird, abhängt.^[268,269] Auch das aus dem spirozyklischem [1]Silaferrrocenophan **60** durch thermische ringöffnende Polymerisation erhaltenen vernetzte Polymer kann unter Erhalt der makroskopischen Struktur durch Pyrolyse in eine magnetische Keramik überführt werden, wobei hierbei der Magnetismus durch Fe-Nanopartikeln verursacht wird.^[270] Das zusätzlich Co-haltige Polyferrocenylsilan **61** ist Ausgangsmaterial für CoFe-Legierungs-Nanopartikel.^[271]

Auch in der Nanolithographie haben Metallopolymere Anwendung gefunden. Sie können als UV- oder Elektronenstrahl-sensitive Materialien zur Strukturierung von Oberflächen eingesetzt werden. Aus Gold,^[272] Ruthenium^[273] und Kupfer-haltigen Polymerfilmen^[274] können mittels direktem Elektronenstrahl-Schreiben Nano-Strukturen aus den entsprechenden Metallen hergestellt werden. Methacrylat-substituierte Polyferrocenylsilane (PFS) können mittels UV-Lithographie unter Vernetzung der Methacrylgruppen nanostrukturiert werden und können anschließend durch Pyrolyse in die entsprechenden Keramiken überführt werden.^[275,276] Weiterhin können Metallopolymere auch als Lack-Material für Plasmaätz-Prozesse verwendet werden. So eignet sich z.B. PFS, da es unter Einwirkung von Sauerstoff-Plasma eine stabile Schicht aus Eisen-Silicium-Oxid bildet, als Ätz-stabiler Lack.^[277] Die Strukturierung kann dabei über die oben erwähnte UV-Lithographie^[275] oder unter Ausnutzung der Selbstorganisation von Blockcopolymeren erfolgen.^[278,279]

Metallopolymere können auch in der Katalyse angewendet werden. Zum einen fallen die meisten Polymer-gebundenen Katalysatoren unter die Definition von Metallopolymeren.^[280–283] Zum anderen finden auch Polymere mit definierten metallhaltigen Wiederholungseinheiten katalytische Anwendungen. Das Blockcopolymer Poly(vinylferrocen-*b*-isopren) (PVFc-*b*-PI, **62**) zeigt nach Oxidation mit Silbertriflat und Vernetzung des Polyisoprenblocks katalytische Aktivität in der Michael-Addition.^[284] Dabei wirken die Ferrocenium-Kationen als katalytisch aktive Zentren, während das vernetzte Polyisopren eine einfache Abtrennung des Katalysators ermöglicht. Insbesondere für elektrokatalytische Anwendungen sind Metallopolymere interessant, da sie die

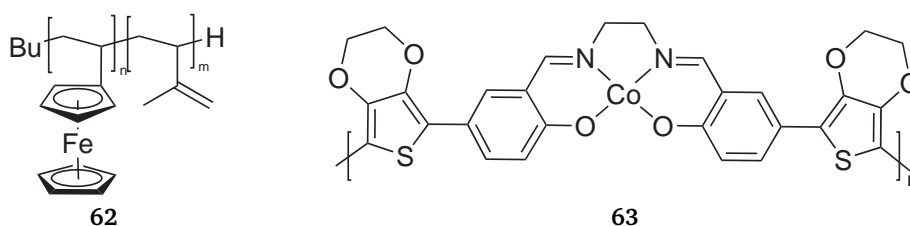


Abbildung 4.3: Metallopolymere mit katalytischen Anwendungen.

Inkorporation von katalytisch aktiven Metallzentren in eine elektrisch leitfähige Polymerschicht ermöglichen. Das kobalthaltige Polythiophen **63** ermöglicht die Reduktion von O₂ zu H₂O. Osmiumhaltige Polyelektrolytgele auf Basis von Polyvinylpyridin oder Polyvinylimidazol wurden erfolgreich als Elektronenleiter verwendet um Enzyme (wie Glucoseoxidase oder Pyruvatoxidase) mit Elektroden zu verbinden.^[285–287] Die erhaltenen Sensoren können als elektrochemische Sensoren für biologisch relevante Moleküle (wie Glucose oder Lactat) in vitro und in vivo eingesetzt werden.^[288]

Auch wenn Metalle meist mit elektrischer Leitfähigkeit gleichgesetzt werden, so gilt dies nicht zwingend für Metallopolymere. Aufgrund der Unterschiede im Energieniveau der Orbitale der Metallatome und des Polymerrückgrat handelt es sich bei Metallopolymeren meistens um schlechte bis gute Halbleiter.^[254] Dies macht Metallopolymere als anti-elektrostatische Schutzschichten für empfindliche elektronische Bauteile interessant, da sie den Aufbau von elektrischen Ladungen verhindern und aufgrund der schlechten Leitfähigkeit die Ausbildung von magnetischen Feldern durch zirkulierende elektrische Ladungen unmöglich machen.^[289,290] Durch die Fähigkeit von Übergangsmetallen kleine Moleküle reversibel zu binden und der dar-

aus folgenden Änderung der Energieniveaus der Metallatomorbitale, können Metallopolymere als Sensoren eingesetzt werden. Je nachdem, ob durch die Koordination des Analyten die Konjugation im Polymer verbessert oder verschlechtert wird, spricht man von einem Turn-On, bzw. Turn-Off-Mechanismus.^[254] Wobei letzterer zu empfindlicheren Sensoren führt, da bereits wenige durch den Analyten hervorgerufene „Fehlstellen“ zu einer starken Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit führen. Dieses Konzept wurde zur Herstellung von NO-Sensoren verwendet.^[291] Durch Elektropolymerisation des Thiophen-substituierten Cobalt-Komplexes **64** auf einer Mikroelektrode wird ein Polymerfilm (**65**) erhalten, dessen elektrische Leitfähigkeit, durch Koordination von NO an das Co-Zentrum, in Anwesenheit von bereits 1 ppm NO stark zunimmt, ohne Kreuzempfindlichkeiten für O₂, CO und CO₂ zu zeigen.

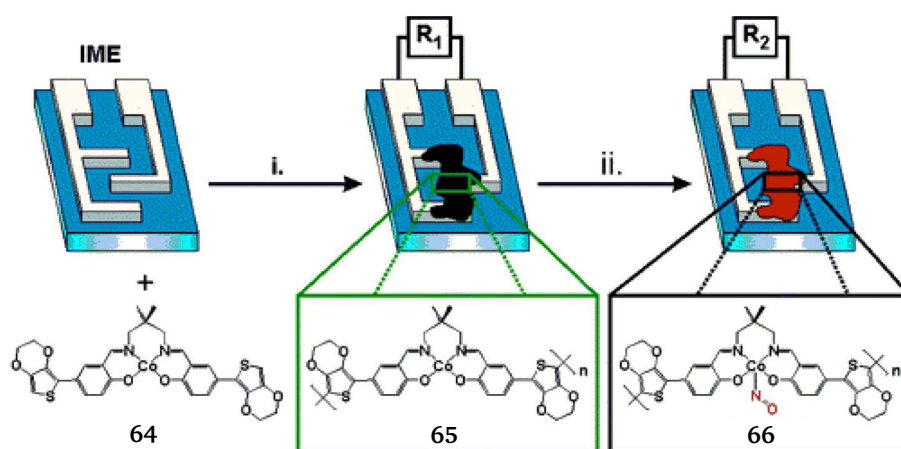



Abbildung 4.4: NO-Sensor auf Basis von Metallopolymere: (i) Elektropolymerisation von **64** auf einer Mikroelektrode, (ii) chemoresistive Antwort auf die Anwesenheit von NO.^[291]

Weitere Anwendungen im Bereich der Elektronik sind Emittormaterialien für organische Leuchtdioden (OLED) und als Licht-absorbierende Schicht in Solarzellen.^[292] Für OLEDs sind insbesondere die hohe Effizienz der Lichtemission von Triplettzuständen, im Gegensatz zu den in organischen Polymermaterialien vorherrschenden Singulettzuständen, von Interesse. Die Bandbreite reicht dabei von Polymeren mit dem Metall in der Hauptkette, bis zu Seitenketten-Metallopolymere. Als Chromophore finden insbesondere Zink-, Iridium-, Platin- und Ruthenium-Spezies Verwendung. Besonders die letzten beiden sind auch als Materialien für Solarzellen geeignet.^[292,293] Aber auch Polymere mit Ferrocen in der Hauptkette können für diese Anwendung genutzt werden.^[294–297]

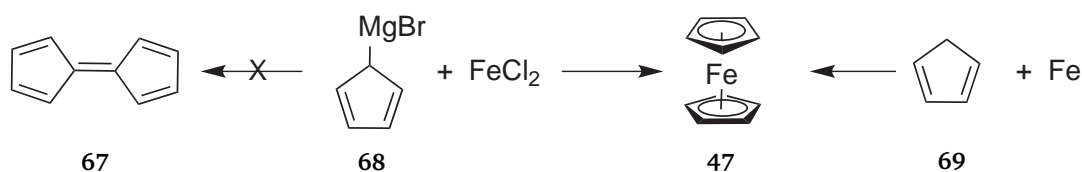
Auch in der Optik finden Metallopolymere Anwendung. So zeigen einige Metallopolymere einen -im Vergleich zu rein organischen Polymeren- außergewöhnlich hohen Brechungsindex. Blei-haltige Polymethacrylate zeigen einen Brechungsindex, n_D , im Bereich von 1,518–1,574.^[298] Polymetalocene können sogar einen n_D von bis zu 1,747 aufweisen.^[299,300] Einige Metallopolymere zeigen auch eine große molekulare Hyperpolarisierbarkeit, was sie als Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften interessant macht.^[301–304] Weiterhin bilden einige Metallopolymere flüssigkristalline Phasen.^[305–312] Deren anisotropen optischen Eigenschaften in Kombination mit den Eigenschaften der Metall-Einheiten ermöglicht die Konstrukti-



on neuer elektro-optischer Bauteile.

5 Ferrocenhaltige Polymere

Ferrocen (**47**) wurde im Jahre 1951 von KEALY und PAUSON zufällig entdeckt als man versuchte, Fulvalen (**67**) durch Reduktion von Cyclopentadienylmagnesiumbromid mit FeCl_2 herzustellen.^[313] Unabhängig davon wurde auch von MILLER zur gleichen Zeit Ferrocen durch Reaktion von Cyclopentadien und Eisen bei 300°C erhalten.^[314] Die richtige Struktur wurde im darauffolgenden Jahr, nachdem sowohl KEALY, PAUSON als auch MILLER einen Di- σ -Komplex vorgeschlagen hatten, von zwei Arbeitsgruppen unabhängig voneinander als Sandwich aus einem Eisen(II)-Kation und zwei Cyclopentadienylliganden erkannt.^[315] Während sich WOODWARD und WILKINSON dabei auf die chemischen Eigenschaften des Ferrocens in Kombination mit Infrarotspektroskopie stützten,^[316] verwendete FISCHER Daten aus Röntgenstrukturanalysen.^[317]



Schema 5.1: Die ersten Synthesen von Ferrocen im Jahr 1951: Die Route von KEALY und PAUSON, die eigentlich Fulvalen herstellen wollten, (links) und die Synthese nach MILLER (rechts).

Aufgrund der hohen Stabilität, guten Zugänglichkeit und leichten Modifizierbarkeit hat Ferrocen viele Anwendungen gefunden. Dabei reicht die Bandbreite von elektronenreichen Liganden in der Katalyse über Kraftstoffzusätze, Sensoren, elektronische und optische Anwendungen, bis hin zu medizinischen und biologischen Anwendungen.^[318–322] Die reversible Oxidierbarkeit (Schema 3.8) ermöglicht es hierbei, die Eigenschaften gezielt zu schalten.^[223]

Schon kurz nach der Entdeckung des Ferrocens wurde 1955 mit Polyvinylferrocen das erste ferrocenhaltige Polymer beschrieben.^[246] Das Feld der metallocenhaltigen Polymere wurde anschließend in den 1970ern durch bahnbrechende Arbeiten von PITTMAN ausgebaut, der sowohl erstmals die erhaltenen Polymere ausführlich charakterisierte, als auch eine Vielzahl an neuen ferrocenhaltigen Polymeren herstellen konnte.^[220,247,248,323–326] Im Weiteren wird eine Übersicht über die Entwicklung der ferrocenhaltigen Polymeren, getrennt nach Polymeren mit Ferrocen in der Hauptkette und in den Seitenketten, gegeben.

5.1 Polymere mit Ferrocen in der Hauptkette

Das älteste und strukturell einfachste Polymer mit Ferrocen in der Hauptkette, das Polyferrocenylen (**70**), wurde bereits 1960 synthetisiert.^[250] Dieses Polymer hatte den Nachteil, dass sie, genauso wie viele andere Polymere, die zu jener Zeit mittels ULLMANN-Kupplungen, Lithierungsstrategien oder GRIGNARD-Reaktionen hergestellt wurden, schlecht oder unlöslich, sowie niedermolekular war.^[327–334]

Im weiteren Verlauf wurden das Rückgrat dieser Polymere durch kohlenstoff-, sauerstoff-, und siliziumhaltige Einheiten erweitert. Dabei fanden vor allem Polykondensationstrategien Anwendung.^[250] Die Polymerstrukturen leiteten sich meist von bekannten Polymeren, wie z.B. den Polysiloxanen (**71**), ab.^[247] Später wurden dann auch konjugierte ferrocenhaltige Polymere

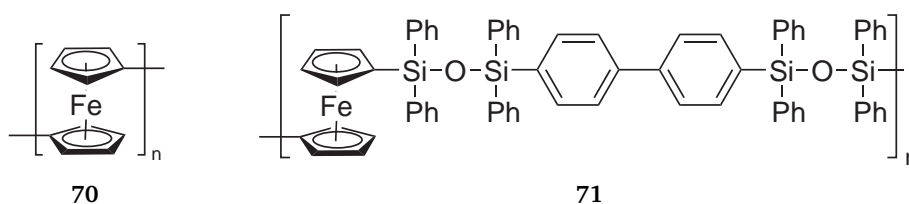
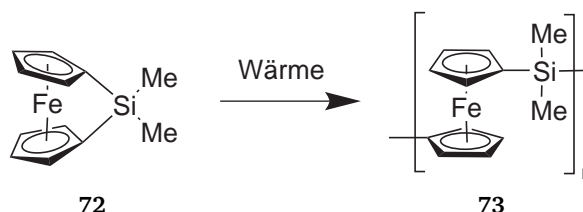


Abbildung 5.1: Frühe Beispiele für Polymere mit Ferrocen in der Hauptkette.

hergestellt.^[335–338]

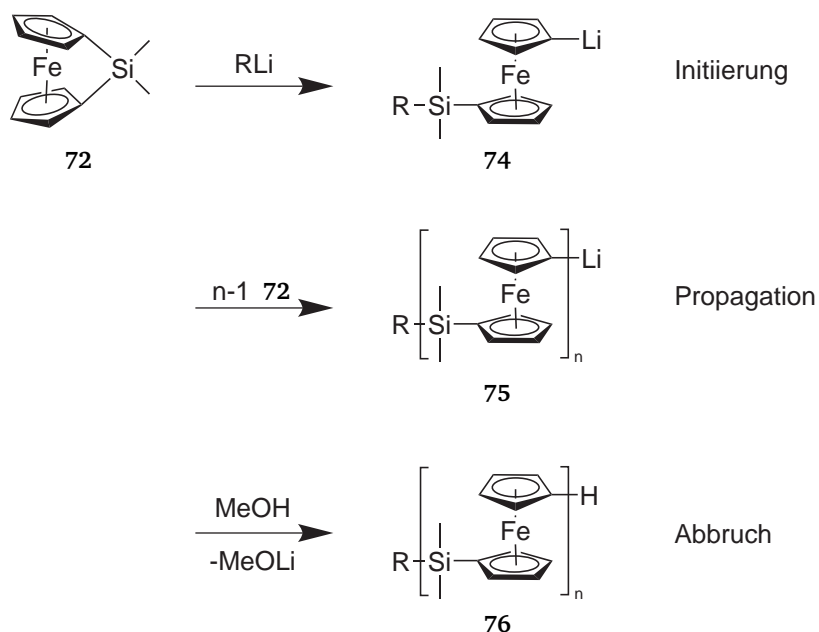
Der Durchbruch gelang 1992, als von MANNERS über die thermisch ringöffnende Polymerisation (ROP) von Dimethyl[1]silaferrocenophan (**72**) zum Polyferrocenyldimethylsilan (PFS, **73**) berichtet wurde.^[339] Erstmals war es nun möglich hochmolekulare Polymere ($M_n > 10^5 \text{ g/mol}$) mit einer Ferroceneinheit in der Hauptkette herzustellen. Weiterhin zeichnete sich dieses Polymer durch eine gute Löslichkeit und eine hohe thermische Stabilität aus. In den darauf folgenden Jahren konnte eine große Anzahl von Polymeren, die sich entweder in den Substituenten am Siliciumatom oder bei denen das verbrückende Silicium durch andere Elemente ersetzt wurde, über diese Route hergestellt und charakterisiert werden.^[340,341] Dadurch lassen sich die Eigenschaften wie Glasübergangstemperatur, Kristallinität oder Löslichkeit in einem großen Bereich steuern.



Schema 5.2: Thermische ringöffnende Polymerisation von Dimethyl[1]silaferrocenophan zu PFS.

Die Triebkraft für die Polymerisation ist dabei die Ringspannung, die durch das Verkippen der Cyclopentadienylliganden um $20,8^\circ$ aus der energetisch bevorzugten parallelen Anordnung entsteht.^[342] Im Polymer können die Cyclopentadienylliganden die energetisch günstige parallele Anordnung annehmen. Diese bei der Polymerisation freiwerdende Energie ist die Triebkraft der ROP von [1]Silaferrocenophanen.

Die Möglichkeit Polymere mit definierten Molekulargewichten und Blockcopolymere herzustellen konnte erst mit der Entwicklung neuer Polymerisationsmethoden für *ansa*-Ferrocenophane erreicht werden. [1]Silaferrocenophane können auch durch Katalyse von Platin-, Palladium- und Rhodium-Komplexen polymerisiert werden.^[343,344] Der Mechanismus (Schema 5.3) verläuft dabei über eine oxidative Addition des Monomers an das katalytisch aktive Zentrum, gefolgt von der Insertion weiterer Monomereinheiten. Die genaue Struktur des aktiven Katalysators ist nicht bekannt, es wird aber für Pt eine kolloidale Spezies vermutet.^[345] Diese Polymerisation verläuft zwar nicht über einen lebenden Polymerisationsmechanismus, jedoch kann durch die Zugabe von Si-H-haltigen Verbindungen, die beim Insertionsschritt mit dem Monomer konkurrieren und so für einen Kettentransfer sorgen, eine Kontrolle des Molekularge-



Schema 5.4: Mechanismus der anionischen ROP von Dimethyl[1]silaferrocenophanen.

reaktiveres Carbanion gebildet wird und die Addition von DPE möglich wird.^[352] Durch diese Entwicklung konnten in den folgenden Jahren eine Vielzahl von Blockcopolymeren aus PFS und Methacrylaten oder Vinylpyridinen hergestellt werden.^[353–356]

Als Alternative zur anionischen ROP wurde in den letzten Jahren die lichtkontrollierte lebende anionische Polymerisation von *ansa*-Ferrocenophanen entwickelt.^[357] Diese Methode basiert darauf, dass im angeregten Zustand die Fe-Cp-Bindung durch einen Metall-Ligand-Charge-Transfer-Prozess geschwächt wird, wodurch eine nukleophile Substitution eines Cp-Liganden durch ein anders Cyclopentadienylanion möglich ist. Durch Verwendung der wesentlich weniger nucleophilen und basischen Cyclopentadienylsalze als Initiatoren und aktive Spezies, wurden Derivate des PFS zugänglich, die funktionelle Gruppen in der Seitenkette tragen, die mit der klassischen anionischen Polymerisation nicht verträglich sind.^[358–360] Außerdem wurden mit dieser Technik neue Polymere auf Basis andere Metallocene oder mit anderen Brücken zwischen den Ferroceneinheiten zugänglich.^[361–363]

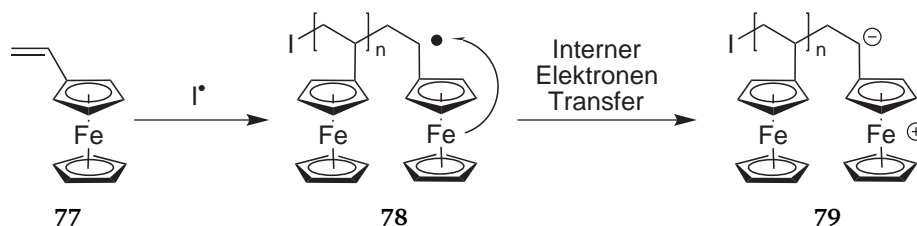
Diese Entwicklungen auf dem Gebiet der Polymersynthese ermöglichte erst die Vielzahl an, aktuell in der Literatur diskutierten, Anwendungen für ferrocenhaltige Polymere.^[221,227]

5.2 Polymere mit Ferrocen in der Seitenkette

Das erste ferrocenhaltige Polymer war, wie schon zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, das Polyvinylferrocen (PVFc), das 1955 von ARIMOTO und HAVEN erstmals mittels freier radikalischer Polymerisation (FRP) von Vinylferrocen (VFc, **77**) hergestellt wurde.^[246] Jedoch konnten, genauso wie in folgenden Studien, nur Polymere mit niedrigem Molekulargewicht und einer breiten Molekulargewichtsverteilung erhalten werden.^[246,364,365] Kinetische Studien zeigten, dass der Kettenabbruch einer Kinetik erster Ordnung folgt. Eine ungewöhnliche Beobachtung, da in der FRP normalerweise ein bimolekularer Prozess, der einer Kinetik zweiter Ordnung folgt, für den Abbruch verantwortlich ist.^[366–368] Dieses Verhalten liegt in einer Wechselwirkung der redox-aktiven Ferroceneinheit mit dem benachbarten Radikal zu Grunde. Durch einen internen

Elektronentransfer vom Eisenzentrum auf das Radikal wird die Polymerisation abgebrochen (Schema 5.5).^[220]

In den folgenden Jahren konnte dann durch Copolymerisation von VFc mit anderen Vinyl-



Schema 5.5: Interner Elektronentransfer bei der FRP von VFc, der zum Abbruch der Polymerisation führt.

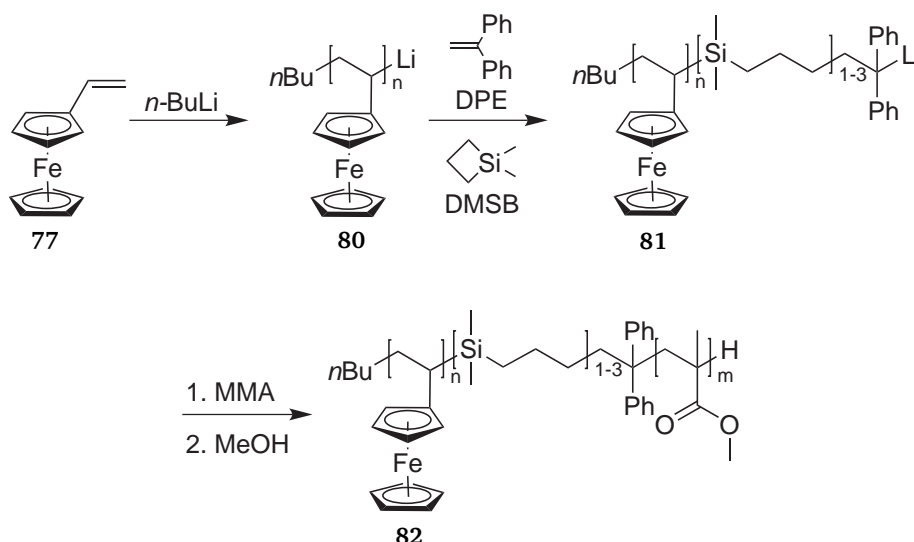
monomeren erstmals höhermolekulare ferrocenhaltige Copolymer synthetisiert werden.^[369–374] Außerdem wurde 1969 die kationische Polymerisation von VFc berichtet.^[375] Aber auch diese Route lieferte keine hochmolekularen PVFc-Homopolymere, da als Nebenreaktion zur Polymerisation eine elektrophile aromatische Substitution des lebenden Kettenendes an dem elektronenreichen π -Elektronensystem des Ferrocens auftritt.

Methoden zur Herstellung von definierten PVFc-Polymeren konnten Ende der 1990er Jahre entwickelt werden. So wurde 1999 die Nitroxid-vermittelnde radikalische Polymerisation von VFc beschrieben. Mit dieser Methode ist es möglich sowohl Homopolymere bis ca. 5000 g/mol als auch Copolymere (sowohl statistische, als auch Blockcopolymere) mit Styrol mit einer relativ schmalen Molekulargewichtsverteilung herzustellen.

Gleichwohl die anionische Polymerisation von VFc lange Zeit als unmöglich galt,^[220,376] konnte 1997 von der Gruppe um NUYKEN ein erfolgreiches Protokoll zur anionischen Polymerisation von VFc entwickelt werden.^[377] Auf diesen Arbeiten aufbauend konnten dann auch einige Blockcopolymere durch sequentielle anionische Polymerisation^[284,377,378] und durch Kombination mit der kationischen Polymerisation von Isobutylene hergestellt werden.^[379,380]

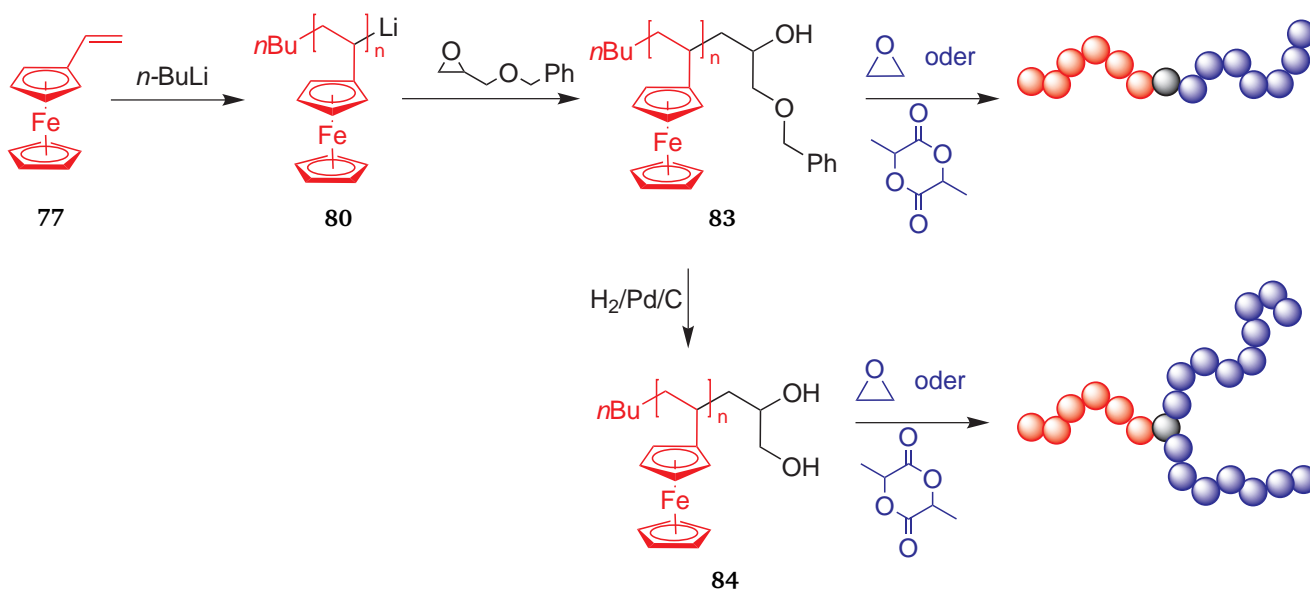
Trotz der erfolgreichen lebenden anionischen Polymerisation von VFc, hatte diese Methode den Nachteil, dass sie vorerst auf geringe Molekulargewichte (< 5000 g/mol) beschränkt war.^[377] Von GALLEI *et al.* wurde dies genauer untersucht: Dabei wurde festgestellt, dass der maximale Monomerumsatz bei geringen angestrebten Molekulargewichten vollständig ist, dieser aber mit steigenden Molekulargewichten stark abnimmt.^[381] Als Ursache für diesen Effekt wird vermutet, dass die lebenden PVFc-Ketten (**80**) bei höheren Molekulargewichten Aggregate bilden, die die reaktiven Kettenenden abschirmen und so einen wenig reaktiven, „schlafenden“ Zustand bilden. Durch die Verwendung der „Carbanionen-Pumpe“ aus DPE und DMSB ist ein effektives Endcapping dieser „schlafenden“ Spezies möglich.^[381] Auf diese Weise sind Blockcopolymere mit Poly(2-Vinylpyridin) und Polymethacrylaten als zweiten Blockes zugänglich (Schema 5.6).

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden neue Blockcopolymere durch Strategien entwickelt, die die anionische Polymerisation von VFc mit anderen Polymerisationstechniken verbinden. Durch Endcapping der lebenden PVFc-Ketten mit Benzylglycidylether können Hydroxyterminierte PVFc-Ketten (**83**) synthetisiert werden, die als Makroinitiatoren für die ROP von Ethylenoxid und Dilactid eingesetzt werden können. Über diese Route können Blockcopolymere aus PVFc und Polyethylenoxid (PEO) oder Polymilchsäure (PLA) hergestellt werden



Schema 5.6: Lebende anionische Polymerisation von VFc und Endcapping mit der „Carbanionenpumpe“ zur Herstellung von Blockcopolymeren mit Methacrylaten.

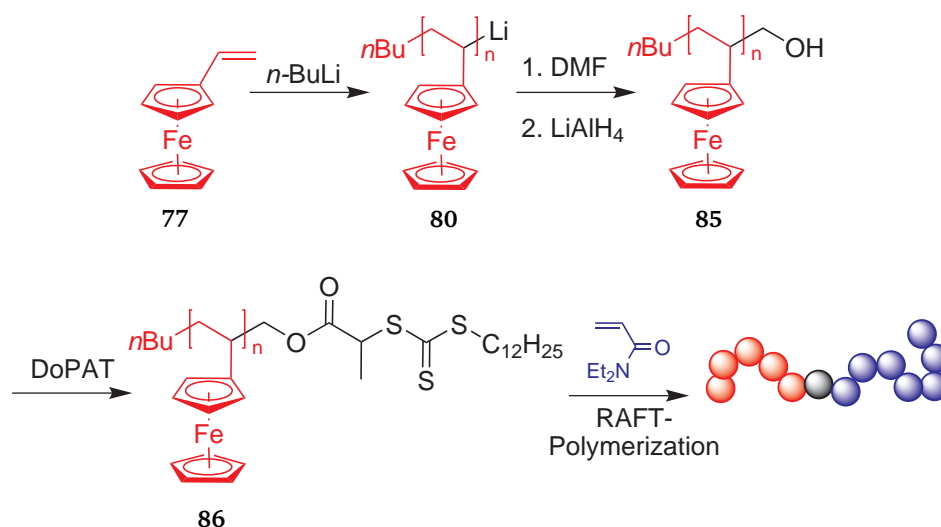
(Schema 5.7).^[382,383] Weiterhin trägt das Polymer eine geschützte, zweite Hydroxylgruppe, wodurch Mikroarm-Blockcopolymere hergestellt werden können.



Schema 5.7: Lebende anionische Polymerisation von VFc und Endcapping mit Benzylglycidylether zur Herstellung von Block- und Sterncopolymeren mit PEO und PLA.

Von SCHMIDT *et al.* wurde die Kombination der anionischen Polymerisation von VFc und der RAFT-Polymerisation von Acrylamiden beschrieben.^[384] Mittels anionischer Polymerisation wurde das OH-terminierte PVFc 85 hergestellt und anschließend mit 2-(Dodecylthiocarbonothioylthio)-propionsäure (DoPAT) zum Makro-Kettentransferagenz 86 verestert. Mit 86 sind anschließend Blockcopolymere mit Diethylacrylamid (DEA) über die RAFT-Polymerisation zugänglich. Diese Polymere zeigen sowohl ein redox-responsives Verhalten über den PVFc-Block als auch ein thermo-responsives Verhalten über den PDEA-Block, wobei beide

Stimuli unabhängig voneinander angesprochen werden können (Abbildung 5.2). Im reduzierten Zustand bei Temperaturen unter 30°C ist der PVFc-Block unpolar und nicht in Wasser löslich, während der PDEA-Block wasserlöslich ist. Es bilden sich Mizellen aus einem PVFc-Kern und einer PDEA-Korona. Wird die Temperatur über die LCST von PDEA erhöht, wird auch dieser Block wasserunlöslich und das Polymer fällt aus, da in diesem Zustand beide Blöcke hydrophob sind. Wird statt des Temperatur-Stimulus des PDEA-Blockes der Redoxstimulus des PVFc-Blockes angesprochen, wird der PVFc-Block durch die gebildeten Ferroceniumionen hydrophil und wasserlöslich. Dies führt anhängig des Zustandes des PDEA-Blockes entweder zu einer vollständigen Löslichkeit des Polymers in Wasser ($T < 30^\circ\text{C}$) oder zur Bildung von Mizellen mit einem PDEA-Kern und einer PVFc-Korona ($T > 30^\circ\text{C}$).



Schema 5.8: Kombination aus lebender anionische Polymerisation von VFc und RAFT Polymerisation von DEA.

Weiterhin wurden insbesondere Monomere mit lateral gebundenen Ferroceneinheiten auf Basis von Acrylaten und Methacrylaten eingehend untersucht. Die Monomere **87** und **88** wurden bereits 1970 synthetisiert und können problemlos mittels FRP zu hochmolekularen Materialien polymerisiert werden.^[248,385] Dies ist möglich, da durch die Trennung von Ferrocen und polymerisierbarer Einheit durch eine Methylenbrücke ein interner Elektronentransfer verhindert wird. Später wurde dann der Einfluss des Linkers zwischen dem Ferrocen und der polymerisierbaren Einheit untersucht (Monomere **89** und **90**).^[369] Außerdem gelang es zu dieser Zeit die anionische Polymerisation dieser Monomere zu untersuchen. Für das Monomer **87** war es möglich sowohl Homopolymere als auch Blockcopolymere mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung herzustellen.^[376,386,387] Vor einigen Jahren gelang dann die Synthese von definierten Blockcopolymeren mit diesem Monomer über die anionische Polymerisation durch die Verwendung von DPHLi als Initiator und Zusatz von LiCl zur Polymerisation.^[388]

Die Palette an ferrocenhaltigen Monomeren wurde in den letzten Jahren kontinuierlich ausgebaut. Das durch FRP des mit einem Elektronenakzeptor substituierten Monomers **91** hergestellte Polymer war das erste Metallopolymer, das χ^2 nichtlineare optische Eigenschaften besitzt.^[301,302]

Ein neuer Trend ist die Verwendung von kontrolliert radikalischer Polymerisationsmetho-

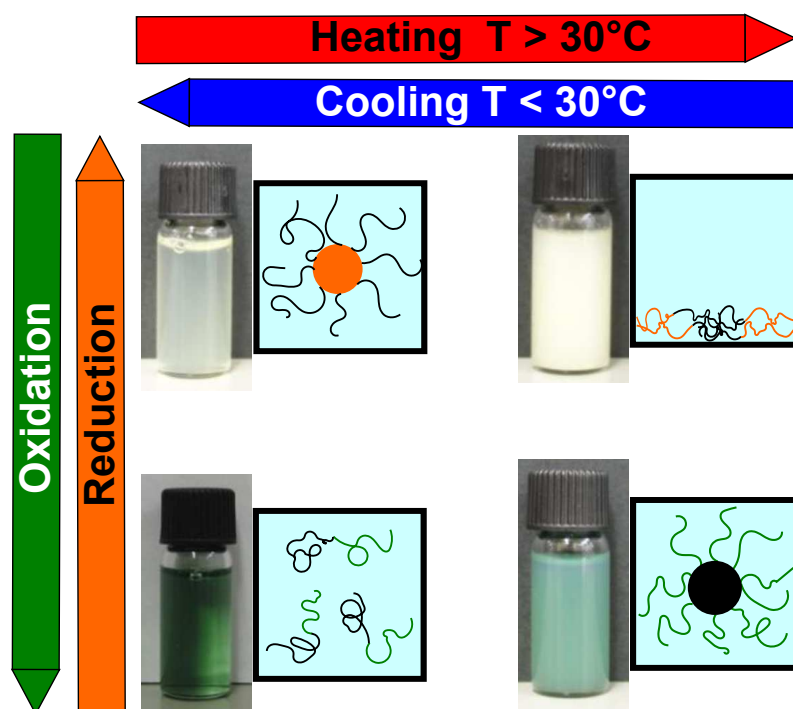


Abbildung 5.2: Die vier verschiedenen Morphologien, die PVFc-b-PDEA in Wasser abhängig von Temperatur und Oxidationszustand annehmen kann. ^[384]

den ^[102,110] zur Synthese von definierten Polymerstrukturen auf Basis von ferrocenhaltigen Acrylaten und Methacrylaten. Insbesondere die von der Ferrocencarbonsäure abgeleiteten Acrylate und Methacrylate, wie das 2-(Methacryloyloxy)ethylferrocenecarboxylate (FcMA, **92**), konnten erfolgreich mittels Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) zu definierten Homo-, Block- und auch Oberflächenverankerten Polymeren umgesetzt werden. ^[228,389–392] Auch die RAFT-Polymerisation konnte erfolgreich für ferrocenhaltige (Meth)acrylate, wie das 4-Ferrocenylbutylacrylat (**93**) angewandt werden. ^[393] Außerdem gelang die Verwendung von FcMA in der Emulsionspolymerisation und so die Herstellung definierter ferrocenhaltiger Partikelstrukturen. ^[394,395]

Ein weiteres Polymer mit lateral gebundenen Ferroceneinheiten konnte durch Polymerisation des substituierten Styrols **94** hergestellt werden. ^[396] Mittels RAFT war es außerdem möglich, amphiphile Blockcopolymer aus diesem Monomer aufzubauen. ^[397] Auch die ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP) des Norbornenderivates **95** liefert definierte Polymere. ^[398,399] Es wurden auch ferrocenhaltige Polymere mit einem vollständig anorganischen Rückgrat durch ROP des substituierten Phosphazens **96** hergestellt. ^[400] Kürzlich wurde das Spektrum durch Polymere, die mittels anionischer ROP von Epoxiden hergestellt werden können, erweitert. Durch Copolymerisation von Ferrocenyl-glycidylether (**97**) mit Ethylenoxid konnten wasserlösliche ferrocenhaltige Polymere synthetisiert werden. ^[401] Außerdem konnte das Monomer **98** hergestellt werden, das entweder durch Ringöffnung des Epoxides oder radikalisch über die Vinylgruppe polymerisiert werden kann. ^[402]

Außerdem soll nicht unerwähnt bleiben, dass Polymere mit lateral gebundenen Ferroceneinheiten auch durch polymeranaloge Umsetzungen zugänglich sind. Dazu wurden z.B. die HUISGEN-

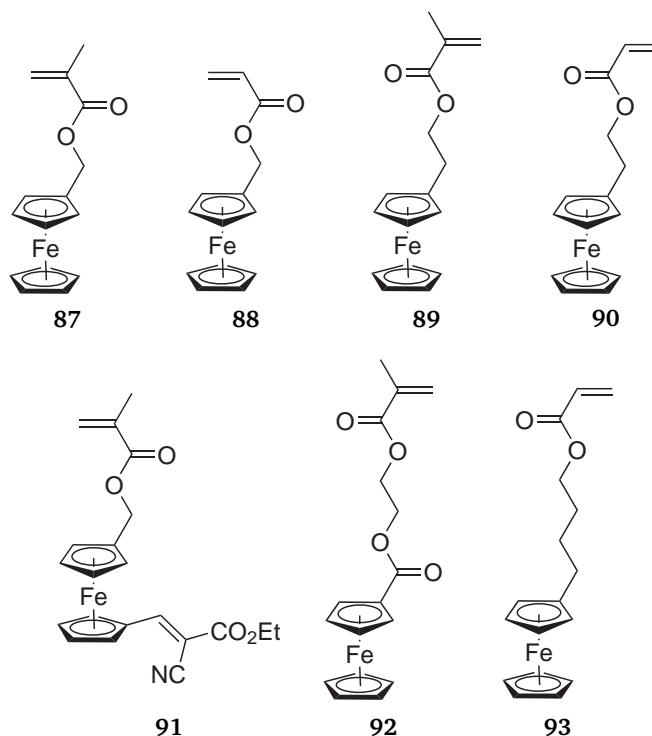


Abbildung 5.3: Auswahl an ferrocenhaltigen Acrylaten und Methacrylaten.

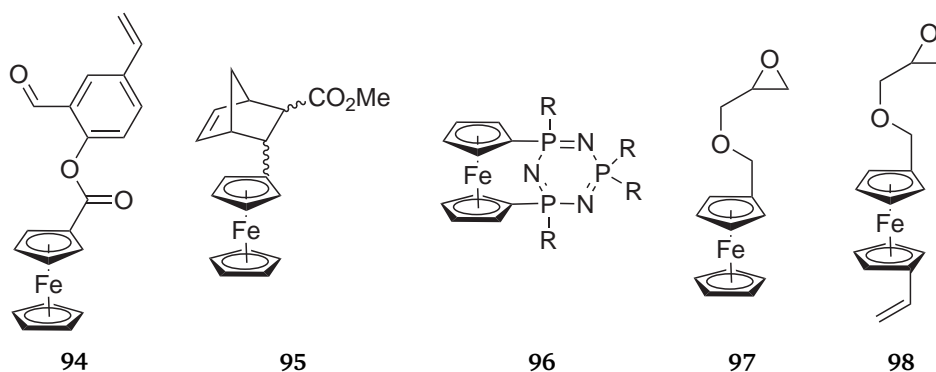


Abbildung 5.4: Verschiedene Monomere mit lateral gebundenen Ferroceneinheiten.

Cycloaddition („Click-Chemie“),^[403–405] die Bildung von Amidinen^[406] oder auch die Hydrosilylierung von Polycarbosilanen mit Vinylferrocen^[407] eingesetzt.

6 Immobilisierte Ferrocenhaltige Polymere

Durch die Entwicklungen auf dem Gebiet der Synthese von ferrocenhaltigen Polymeren auf der einen Seite und Techniken zur Verankerung von Polymeren auf Oberflächen auf der anderen Seite wurden immobilisierte ferrocenhaltige Polymere zugänglich. Damit wurde auch die Grundlage für verschiedene Anwendungen dieser Materialien geschaffen.^[408] Einige dieser Anwendungen basieren auf den redox-responsiven Eigenschaften dieser Polymere, andere auf dem Eisenanteil, der sie als Precursor für keramische Materialien interessant macht, oder auf der Fähigkeit von Ferrocen Host-Guest-Komplexe mit β -Cyclodextrin (β -CD) zu bilden.

Wie bereits erwähnt, ermöglicht es die Redoxaktivität von Ferrocen, zwischen einem hydrophoben (Ferrocen) und einem hydrophilen Zustand (Ferrocenium) zu schalten.^[223,224] Dies wurde bereits 1994 von Whitesides *et al.* zur Schaltung der Benetzbarkeit von Oberflächen mit Wasser genutzt.^[409] Aus ferrocenhaltigen Thiolen wurden SAM auf Goldelektroden hergestellt. Durch elektrochemische Oxidation kann der Kontaktwinkel von Wasser von 71° auf 43° gesenkt werden, allerdings nimmt die Antwort des Systems, aufgrund einer mangelnden Stabilität der Ferrocenmonolage, über einige Zyklen stark ab.

Für ferrocenhaltige Polymere wurde dies von der Gruppe um Vancso mittels Atomic Force Mikroskopie (AFM) untersucht.^[410] PFS mit einer Thiol-Endgruppe wurde mittels sequentieller anionischer Polymerisation von FS und Propylensulfid hergestellt und über ein „grafting-to“ auf Goldoberflächen aufgebracht. Die Haftung und Reibung der AFM-Spitze auf dieser Oberfläche kann durch Oxidation der Ferrocengruppen gesteuert werden. Durch elektrochemische Oxidation werden positive Ladungen in der Polymerschicht erzeugt, wodurch die elektrostatischen Wechselwirkungen mit der AFM-Spitze steigen. Durch diesen Prozess wird makroskopisch die Reibung der AFM-Spitze auf der Oberfläche vergrößert. Nicht nur die Eigenschaften eines PFS-Films ändern sich durch Oxidation, auch die Kettendynamik wird durch Oxidation stark verändert, wie durch AFM-Experimente herausgefunden wurde.^[411,412] Durch Oxidation kommt es zu einem Strecken der Kette aufgrund des Polyelektrolyteffekts und bei Reduktion zu einem Zusammenziehen der Polymerkette. Die Autoren möchten dieses Verhalten als Grundlage für einen durch Redox-Prozesse angetriebenen molekularen Motor nutzen.^[413]

Eine alternative Strategie zur Immobilisierung von ferrocenhaltigen Polymeren ist die Ausnutzung der Host-Guest-Wechselwirkung zwischen Ferrocen und β -CD. Im reduzierten Zustand passt ein Ferroceneinheit genau in die hydrophobe Tasche des β -CDs und wird durch hydrophobe Wechselwirkungen dort gebunden. Wird diese Ferroceneinheit zum polaren Ferroceniumion oxidiert, werden diese Wechselwirkungen aufgehoben und die Ferroceneinheit freigesetzt. Dies kann ausgenutzt werden um Chitosan, das mit Ferrocengruppen modifiziert wurde, auf mit β -CD-funktionalisierten Goldoberflächen anzubinden.^[414] Der Vorteil dieser Anbindung liegt in ihrer Reversibilität begründet; durch elektrochemische Oxidation der Ferroceneinheiten kann die Anbindung leicht wieder rückgängig gemacht werden.

Auch andere Materialien können mit ferrocenhaltige Polymeren modifiziert werden. Graphenoxid wurde mit Copolymeren aus VFc und Styrol oder Methylmethacrylate modifiziert, um die Dispergierbarkeit in organischen Lösungsmitteln zu verbessern.^[415] Dabei erfolgt die Immobilisierung über die Ferroceneinheiten, wobei Cyclopentadienligand gegen einen aromatischen

Ring der Graphenoxidoberfläche ausgetauscht wird.

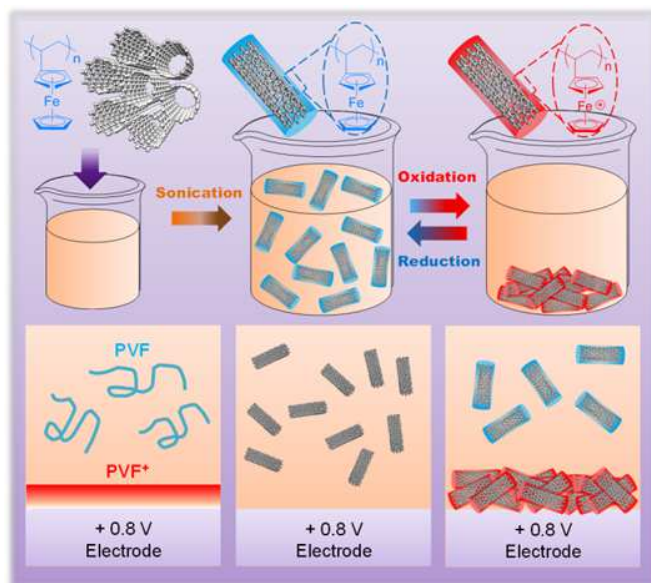
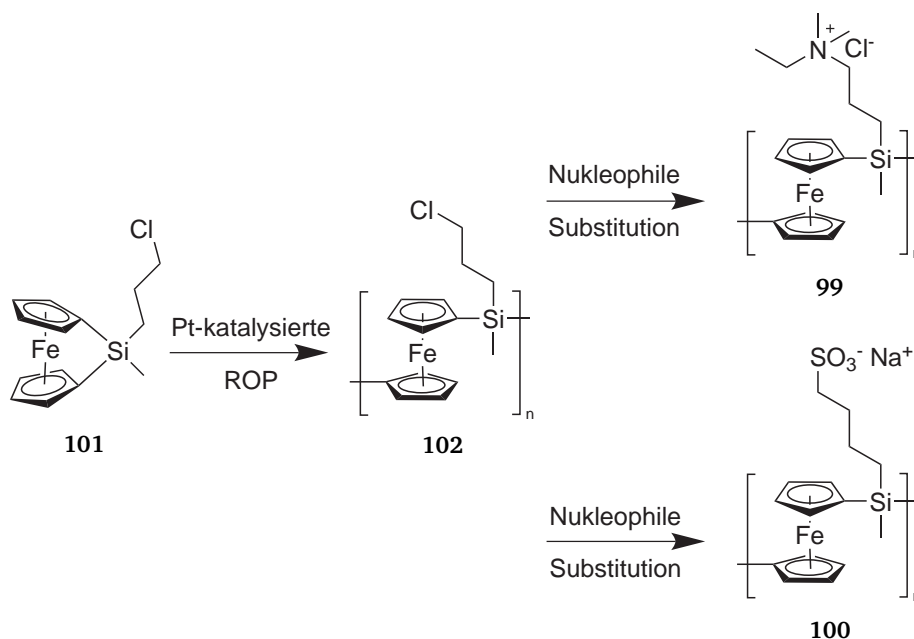


Abbildung 6.1: Redox-gesteuerte Dispersion von mit PVFc-funktionalisierten CNTs. ^[416]

Kohlenstoffnanoröhren (CNT) können mit PVFc über die starken $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem elektronenreichen Ferrocen und der CNT funktionalisiert werden, ohne dabei die π -Konjugation der CNT zu stören. ^[416] PVFc erwies sich dabei als 20 mal besseres Dispergiermittel für CNTs in organischen Lösungsmitteln als bekannte nicht-kovalente Dispergiermittel. Außerdem können auf diese Weise CNTs effektiv in Polystyrol dispergiert werden. ^[416] Die Redoxaktivität des PVFc kann zur einfachen elektrochemischen Abscheiden von CNTs auf Oberflächen genutzt werden (Abbildung 6.1). Durch Oxidation wird die Polarität der funktionalisierten CNTs stark erhöht, wodurch sie im unpolaren Dispergiermittel nicht mehr löslich sind und leicht ausgefällt werden können. Dieses Verhalten ist vollständig reversibel und die CNTs können nach Reduktion leicht wieder redispersiert werden. Dieses PVFc/CNT-Compositmaterial kann auch als Energiespeicher in Superkondensatoren eingesetzt werden, wobei Kapazitäten bis zu 1452 F/g und Energiedichten bis 79,5 Wh/kg erreicht werden können. ^[417] Diese Kombination von Kapazität und Energiedichte übertrifft bisher verfügbare Kondensatoren und Batterien. ^[418]

Die Änderung der Polarität durch Oxidation kann auch zur gezielten Freisetzung einer in einer Polymerstruktur eingeschlossenen Ladung genutzt werden. Wobei die Freisetzung entweder durch einen Zerfall der Gesamtstruktur oder durch Veränderung der Permeabilität eines Segmentes der Struktur erfolgen kann. Insbesondere Materialien auf Basis von PFS, die über Layer-by-Layer (LbL) Techniken hergestellt wurden, konnten von der Arbeitsgruppe um VANCOS für diese Anwendung genutzt werden. ^[419] Polyferrocenylsilane, die kationische (99) und anionische (100) Gruppen lateral gebunden haben, können durch ROP von (3-Chlorpropyl)methyl[1]silaferrocenophan (101) und anschließende nukleophile Substitution hergestellt werden (Schema 6.1). ^[420] Kationisches PFS bildet mit Poly(natrium vinylsulfonat) oder anionisch substituiertem PFS geordnete LbL-Filme. ^[421,422] Die Schichtdicken können durch die Anzahl der Schichten gesteuert werden. Durch Verwendung von kolloidalen Mangancarbonat Partikeln als Templat, das anschließend herausgelöst wird, sind Mikrokapseln aus



Schema 6.1: Synthese von PFS basierten Polyelektrolyten durch ROP und anschließende nukleophile Substitution.

PFS zugänglich.^[419] Während im reduzierten Zustand Dextran die Kapselwand nicht passieren kann, wird sie nach Oxidation für Dextran durchlässig (Abbildung 6.2).^[226] Diese Veränderung der Permeabilität der Kapselwand wird sowohl durch ein Quellen der Polymerschicht, als auch durch Verlust der Kapselstruktur verursacht.

Mittels der LbL-Methode können auch Filme aus PFS auf Goldelektroden hergestellt werden. Während der Herstellung der Filme können molekulare Ladungen, z.B. Farbstoffe, in diese eingebracht werden und durch elektrochemische Oxidation freigesetzt werden.^[423] Durch Oxidation des PFS werden zusätzliche positive Ladungen in den LbL-Film eingebracht, wodurch das Ladungsgleichgewicht im Film gestört wird und eine elektrostatische Abstoßung der Schichten auftritt. Die Auflösungs-Geschwindigkeit des Films und damit die Freisetzungskinetik wird durch das angelegte Potential beeinflusst. Während bei 0,1 V nur jede zweite Ferroceneinheit im PFS oxidiert wird, wird bei 0,4 V PFS vollständig oxidiert. Durch die doppelt so hohe Dichte an positiven Ladungen wird eine dreimal schnellere Freisetzung erreicht.^[424] Durch die Position der Nutzlast im Film kann die Freisetzung zusätzlich beeinflusst werden: Je näher an der Oberfläche der Struktur sich diese befindet, desto schneller wird sie freigesetzt.^[425] Weiterhin ist eine örtliche Kontrolle der Freisetzung durch mikrostrukturierte Elektroden möglich. Auch die Herstellung von Nanoröhren mit eingeschlossenen Wirkstoffen, die durch Oxidation freigesetzt werden können, ist mit dieser Technik möglich. Dazu muss nur die Goldoberfläche durch anodisiertes Aluminiumoxid als Templat ersetzt werden.^[426]

Auch ferrocenhaltige Blockcopolymere können zu gezielten Wirkstofffreisetzung genutzt werden. Aus PVFc-*b*-PMMA-basierten Blockcopolymeren, die über die anionische Polymerisation hergestellt werden können (Schema 5.6),^[381] können durch die Verwendung von Öltröpfchen in wässriger Emulsion als Templat Nanokapseln hergestellt werden.^[427] Durch die Mikrophasenseparation zwischen den beiden Blöcken wird eine Kapselwand erhalten, die aus einer PMMA

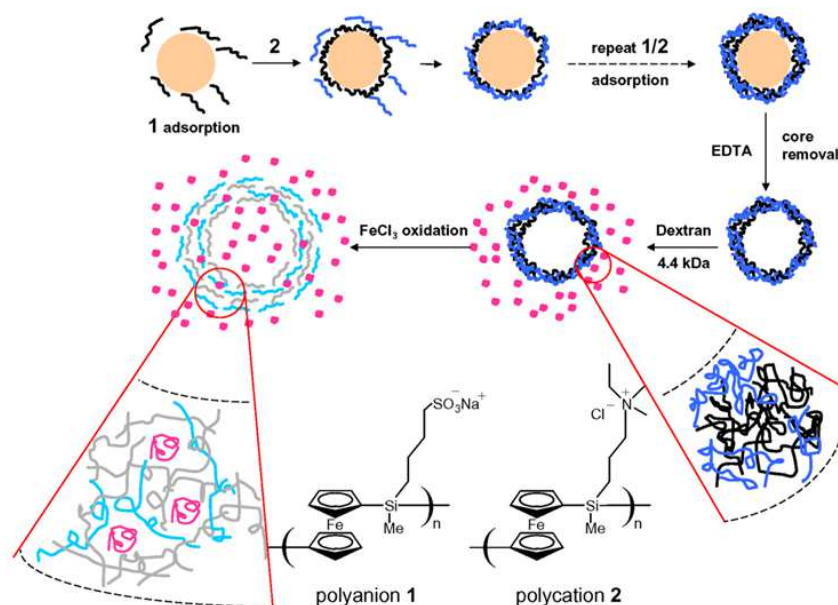


Abbildung 6.2: Herstellung und Kontrolle der Permeabilität von PFS-LbL-Kapseln. ^[226]

Matrix besteht, in die kleinere Domänen aus PVFc eingebettet sind. Die PVFc-Phase kann selektiv mit Oxidationsmitteln angesprochen werden. Durch die erhöhte Polarität quellen diese Domänen und werden für den eingeschlossene Farbstoff (Pyren) durchlässig (Abbildung 6.3).

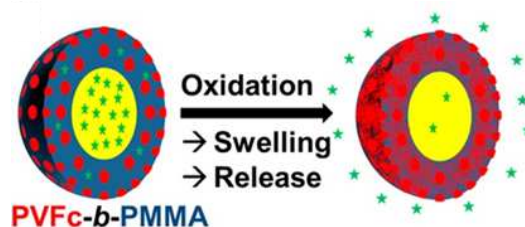


Abbildung 6.3: Redox-responsive Freisetzung eines Wirkstoffes aus PVFc-b-PMMA Nanokapseln. ^[427]

Redoxaktive Gele aus PVFc, Polyhydroxybutylmethacrylat und Polydiethylenglycolmethacrylat können eingesetzt werden, um selektiv organische Verbindungen aus Wasser zu extrahieren und anschließend durch Oxidation wieder freizusetzen. ^[428] Im reduzierten Zustand wird Butanol aus der wässrigen Phase im Gel angereichert. Durch die größere Hydrophilie des oxidierten Gels wird im oxidierten Zustand das Butanol wieder durch Wasser verdrängt.

Auch Materialien für optische Anwendungen können aus immobilisierten ferrocenhaltigen Polymeren hergestellt werden. Insbesondere kolloidale Kristalle die eine photonische Bandlücke aufweisen und dadurch winkelabhängige Reflexionsfarben zeigen, haben sich als einfach durch Bottom-up Methoden herzustellende Materialien erwiesen. ^[429–432] Von den Gruppen um OZIN und MANNERS wurden kolloidale Kristalle aus Siliciumdioxid-Kugeln in einer Matrix aus PFS hergestellt. ^[433–435] Die kolloidalen Kristalle wurden dazu mit Dimethyl[1]silaferrocenophan infiltriert und dieses anschließend thermisch polymerisiert. Durch elektrochemische Oxidation

und dem durch den Polyelektrolyteffekt hervorgerufenen Quellen des PFS wird nun der Abstand der Kugeln im Kristall verändert, wodurch die Wellenlänge des reflektierten Lichts von blau über grün nach rot verschoben wird (Abbildung 6.4).^[436] Außerdem kann dieser Opalfilm durch Herauslösen des Silicatemplates in einen elektroaktiven Inversopal überführt werden.^[437] Durch anschließende Pyrolyse können diese in Inversopale aus einer magnetischen, Maghemit-haltigen Keramik ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) überführt werden.^[438]

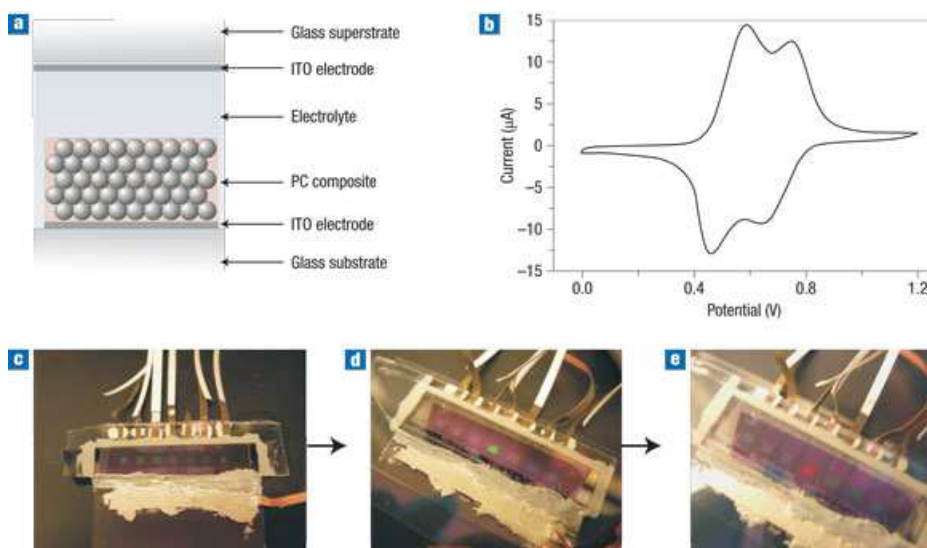


Abbildung 6.4: Schematischer Aufbau einer elektrochemischen Zelle für Displays aus photonischen Kristallen (a). Cyclic Voltammogramm des PFS-Silica-Composites, das die beiden Redox-peaks des PFS zeigt (b). Multipixel elektrochemische Zelle im reduzierten Zustand (c) und nachdem der mittlere Pixel mit 1,5 V (d) und 2,0 V (e) oxidiert wurde.^[436]

Außerdem wurden die Mikrophasenseparation von PS-*b*-PFS Blockcopolymeren in den Zwischenräumen von kollidalen Kristallen untersucht.^[439,440] Dabei wurde festgestellt, dass die räumliche Beschränkung der Phasenseparation zu unerwarteten Blockcopolymermorphologien führt. Weiterhin wurden die optischen Eigenschaften von PFS-LbL-Filmen von Kooji *et al.* untersucht, wobei ungewöhnlich hohe Brechungsindizes für diese Systeme festgestellt werden konnten.^[441]

Von Scheid *et al.* wurden elastomere Opalfilme aus PFcMA-haltigen Partikeln hergestellt.^[394] Einheitliche Partikel aus einem Polystyrol-Kern und einer weichen Schale aus PFcMA und Polyethylacrylat wurden mittels Emulsionspolymerisation hergestellt und mit dem Schmelz-Scher-Verfahren zu elastomeren Opalfilmen verarbeitet. Neben winkelabhängigen Farben zeigen diese Filme aufgrund der weichen vernetzten Matrix ein mechanochromes Verhalten. Durch die in der Matrix enthaltenen Ferroceneinheiten zeigen diese Filme auch ein redox-responsives Verhalten (Abbildung 6.5). Während sie im reduzierten Zustand in Wasser nicht quellen und somit auch keine Farbänderung zeigen, quillt das Matrixmaterial im oxidierten Zustand bei Kontakt mit Wasser durch den Polyelektrolyteffekt stark, wodurch sich die Reflexionsfarbe (bei einem Blickwinkel von 90°) von grün nach rot verschiebt.

Die Methode der Emulsionspolymerisation von FcMA kann auch in Kombination mit dem Stöber-Prozess zur Herstellung von Silicapartikeln angewandt werden, um nach Pyrolyse magne-

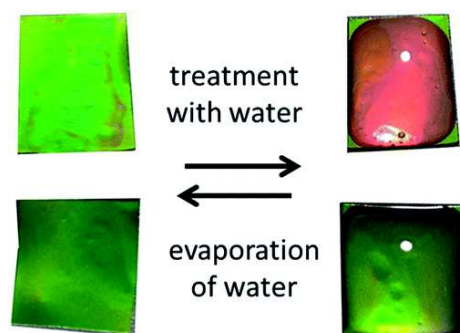


Abbildung 6.5: Redox-responsives Verhalten von PFCMA-haltigen elastomeren Opalfilmen. Oben: Im oxidierten Zustand zeigen die Filme ein starkes Quellverhalten beim Kontakt mit Wasser und somit eine Farbänderung. Unten: Im reduzierten Zustand tritt keine Farbänderung bei Kontakt mit Wasser auf.^[394]

tische Nanorasseln zu erhalten.^[395] Dazu werden zuerst PFCMA-haltige Partikel mittels Emulsionspolymerisation hergestellt und anschließend mit einer Silica-Schale versehen. Nach Pyrolyse werden Silica-Hohlkugeln erhalten, die magnetische Eisen-Nanopartikel enthalten. Diese wiederum können in einem weiteren Schritt mittels Emulsionspolymerisation mit einer PMMA-Schale und einer weiteren Silica-Schale versehen werden. Nach einem zweiten Pyrolyseschritt erhält man Silica-Hohlkugeln, die eine frei bewegliche magnetische Silica-Hohlkugel enthalten. PFCMA Polymerbürsten mit einer hohen Pfropfdichten auf Polystyrol-Nanopartikeln können durch Oberflächen-initiierte ARTP von FcMA erhalten werden.^[228] Diese Bürsten zeigen ein starkes Quellverhalten nach Oxidation, dabei nimmt ihre Dicke von 13 nm im reduzierten Zustand auf 24 nm im oxidierten Zustand zu. Weiterhin können diese Materialien durch thermische Behandlung in magnetische kolloidale Keramiken überführt werden.

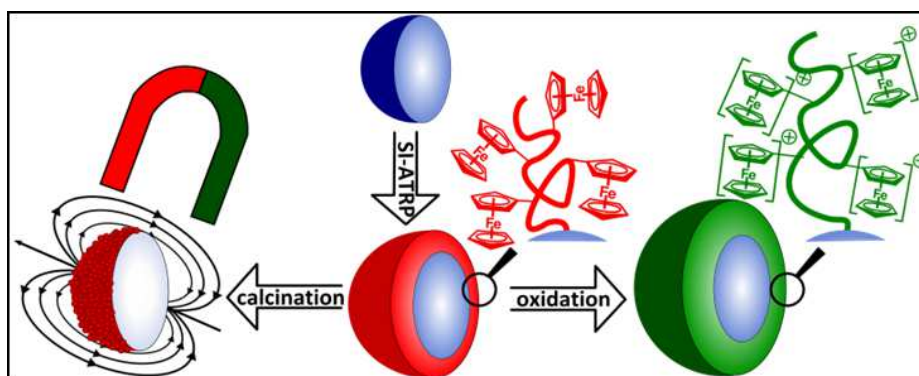


Abbildung 6.6: Funktionalisierung von PS-Partikeln mit PFCMA-Bürsten. Diese zeigen ein redox-responsives Verhalten (rechts) und könne in magnetische Keramiken überführt werden.^[228]

Ferrocenhaltige Polymere können auch auf Elektroden immobilisiert werden, um elektrochemische Sensoren zu erhalten. Für diesen Zweck kann auch die LbL-Technik angewandt werden.^[419] Zur Erhöhung der Stabilität mit Polyethylenimin vernetzte PFS-basierte LbL-Filme können als Sensor für Wasserstoffperoxid eingesetzt werden.^[442] Elektroden mit LbL-Filmen bestehend aus Glucose-Oxidase und ferrocenhaltigen Copolymeren, die als Elektronenleiter zwischen der Elektrode und dem Enzym dienen, wurden erfolgreich als Sensoren zur Über-

wachung der Glucosekonzentration eingesetzt.^[443,444]

Durch Reaktion von Polyferrocenyl(3-iodpropyl)methylsilan mit Amin-funktionalisierten Goldoberflächen kann PFS auf diesen immobilisiert werden.^[445] Die auf diese Weise erhaltenen Elektroden eignen sich als elektrochemische Sensoren für Ascorbinsäure.

Mittels SI-ATRP können sowohl Gold als auch Indium-Zinn-Oxid Elektroden mit Copolymerbürsten aus Ferrocenylmethylmethacrylat (**87**) und Glycidylmethacrylat (GMA) funktionalisiert werden.^[429,446] Das PGMA ermöglicht hierbei die Immobilisierung vom Tumor Necrosis Faktor α Antigen (TNF- α)^[446] oder Glucose Oxidase^[429] in der Polymerbürste. Während Ersteres zu einem elektrochemischen Immunosensor führt wird bei dem Zweiten ein Glucose Sensor erhalten. Alternativ können zur Herstellung von Sensoren aus ferrocenhaltigen Polymeren auch Polymerfilme durch Elektropolymerisation direkt auf Elektroden abgeschieden werden.^[447–449]

Der für alle diese Anwendungen essentielle Elektronentransport in ferrocenhaltigen Polymerschichten wurde anhand von Poly(hydroxybutylmethacrylate-co-vinylferrocen)-basierten Copolymeren untersucht.^[450] Kohlenstoff-Elektroden wurden entweder durch Oberflächeninitiierte FRP oder durch ein „grafting-to“ des Copolymers mit diesem funktionalisiert. Es wurde festgestellt, dass zwei Prozesse für den Elektronentransport verantwortlich sind: Zum einen eine „bounded“ Diffusion der Elektronen und zum anderen ein Elektronen-Hopping Mechanismus. Während ersterer in unvernetzten Systemen mit geringen Ferrocenanteil dominiert, ist Elektronen-Hopping bei hohem Ferrocenanteil und bei vernetzten Polymeren dominant, bei denen die Mobilität der Ferrocengruppen stark eingeschränkt ist, dominant.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass immobilisierte ferrocenhaltige Polymere ein hohes Anwendungspotential besitzen. Allerdings gibt es nur wenige gut untersuchte Systeme. Insbesondere zu PFS-basierten System existieren umfangreiche Studien, sowohl zu Synthesen als auch zu ihrem Verhalten an der Grenzfläche und mögliche Anwendungen. Für andere Systeme, vor allem solche mit lateral gebundenen Ferroceneinheiten, konnten zwar auch potentielle Anwendungen aufgezeigt werden, jedoch fehlt es hier an grundlegenden Studien zu dem Verhalten dieser Polymere. Dies liegt insbesondere in den bisher wenig entwickelten Synthesemethoden für definierte immobilisierte ferrocenhaltige Polymere begründet. Da die (Co)Polymere meist mittels FRP hergestellt wurden, erfolgt meist eine Verankerung über statistisch im Polymer vorhandene Gruppen, so dass Aussagen über Pfropfdichten, Anzahl und Ort der Ankerpunkte schwer möglich sind. Durch neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Synthese von definierten immobilisierten ferrocenhaltigen Polymeren ist hier ein besseres Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen zu erwarten.

7 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen oberflächenverankerte Polymere entwickelt werden, die durch Redox-Prozesse in ihrer Konformation, ihrem dipolaren/ionischen Charakter, ihrem Solvationsverhalten und ihrer Kettendynamik gezielt verändert werden können. Dadurch soll eine -möglichst reversible- Modulation von Oberflächeneigenschaften, wie beispielsweise der Benetzbarkeit oder der Permeabilität für kleine Moleküle und Ionen erreicht werden.

Von den Polymeren, die auf einen Redox-Stimulus reagieren, sind neben dem Thiol/Disulfide-Redoxsystem^[127] vor allem das Ferrocen/Ferrocenium Redoxpaar aufgrund der hohen Reversibilität und Stabilität im reduzierten, wie unter gewissen Bedingungen im oxidierten Zustand, interessant. Weiterhin handelt es sich bei dem oxidierten Ferrocenium um ein Kation, während es sich bei dem reduzierten Zustand um eine unpolare, neutrale Verbindung handelt. Dadurch wird eine große Änderung der Polarität beim Schaltvorgang in ferrocenhaltigen Polymeren erwartet. Durch die Abstoßung der Ladungen in der oxidierten Form wird zusätzlich eine Veränderung der Ketten-Konformation erreicht. Diese Kombination von Veränderung von Polarität und Kettenkonformation durch einen Redox-Stimulus lässt eine starke Modulation der makroskopischen Eigenschaften einer mit diesen Polymeren beschichteten Oberfläche erwarten. Weitere Gründe für die Wahl von ferrocenhaltigen Polymeren sind ihre jüngst gefundenen erfolgreichen Syntheserouten in Lösung zur Herstellung von definierten linearen Polymerstrukturen.^[172,340,341]

Zur Synthese von oberflächenverankerten ferrocenhaltigen Polymeren notwendig sollen im Zuge dieser Arbeit verschiedene Methoden etabliert werden. Zum einen soll die „grafting to“-Methode, bei dem eine Polymerkette aufgrund einer reaktiven Gruppe an der Oberfläche anbinden kann untersucht werden und zum anderen die „grafting from“-Methode, bei der ausgehend von immobilisierten Initiatoren das Polymer direkt an der Grenzfläche aufgebaut wird.

Zur Funktionalisierung von Siliciumdioxid basierten Oberflächen, sind Chlor- und Alkoxysilane geeignete und etablierte Ankergruppen.^[70] Dazu ist es zum einen notwendig neue Methoden zu entwickeln, mit denen ferrocenhaltige Polymere mit diesen Gruppen versehen werden können. Anschließend müssen Protokolle zur Immobilisierung dieser Polymere auf Oberflächen (flache Substrate und Partikel) entwickelt werden. Zur Synthese dieser Polymere bietet sich insbesondere die anionische Polymerisation von Vinylferrocen an, da die hohe Reaktivität des lebenden Kettenendes die Einführung einer Chlor- und Alkoxysilane Endgruppe ermöglichen sollte. Hier gilt es systematisch Syntheserouten aufzufinden und anschließend sie hinsichtlich ihrer Effizienz bezüglich Pfropfdichte und Menge an gepfropften Polymer zu bewerten.

Für den „grafting from“ Ansatz bietet sich die Oberflächen-initiierten ATRP von 2-(Methacryloyloxy)ethyl-ferrocencarboxylat (FcMA) an. Für andere ferrocenhaltige Monomere wie beispielsweise das Vinylferrocen und [1]Silaferrocenophanen ist diese Methode jedoch nicht anwendbar. Hier sollen im Zuge der vorliegenden Arbeit für diese Monomere die weitaus komplexere und weniger untersuchte anionische Polymerisation von Oberflächen zum Einsatz kommen. Die Oberflächen-initiierte anionische Polymerisation von ferrocenhaltigen Monomeren ist bisher nicht literaturbekannt und auch für Standardmonomere wie z.B. Styrol ist diese Methode kaum untersucht.^[63,100] Hierbei sind sowohl geeignete oberflächengebundene Initiatoren zu identifizieren als auch systematisch Protokolle zu deren Immobilisierung und zur Polymerisation ferrocenhaltiger Monomere zu entwickeln.

Nach der Herstellung der Materialien, sollen diese hinsichtlich der Filmdicke, Pflropfdichte und Homogenität der Polymerschicht untersucht werden. Weiterhin sollen die Auswirkungen von Oxidationsmittel auf die Polymere sowohl hinsichtlich Veränderungen der makroskopischen Eigenschaften als auch die Auswirkungen auf die Struktur auf der Nanometerskala untersucht werden. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse sollen anschließend dazu eingesetzt werden, Prozesse gezielt zu schalten. Diese Prozesse können beispielsweise die Aktivität von Katalysatoren oder die Permeabilität von Membranen sein. Ersteres soll durch die Veränderung der Permeabilität der Polymerschicht, die eine oberflächengebundener Katalysator bedeckt, erreicht werden (siehe Abbildung 7.1). Während die katalytisch aktive Spezies auf der Oberfläche in einem Zustand für das Substratmolekül zugänglich ist, wird durch Oxidation des Polymers die Polarität und Kettendynamik so verändert, dass das Substratmolekül nicht mehr die katalytisch aktiven Zentren erreichen kann, wodurch es zu einer Verminderung der Aktivität des Katalysators kommen sollte.

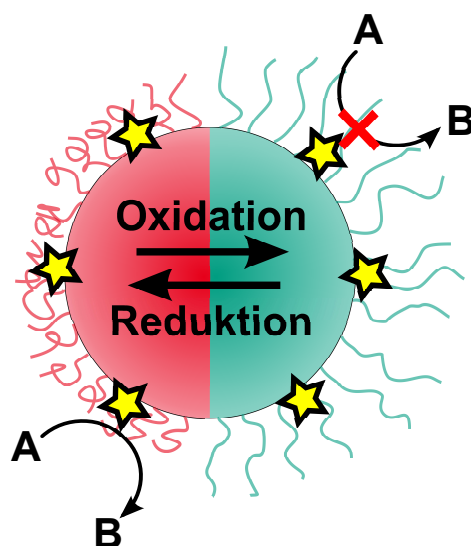


Abbildung 7.1: Arbeitshypothese zur Schaltung der Aktivität von Katalysatoren (gelbe Sterne) durch Modulation des Quellverhalten einer oberflächenverankerten Polymerschicht.

Neben ihren herausragenden Redox-Eigenschaften, besitzen ferrocenhaltige Polymere auch die Eigenschaft durch Pyrolyse funktionale Keramiken zu bilden.^[451] Daher sollen weiterhin die hergestellten immobilisierten Polymere hinsichtlich ihrer Überführung in Keramiken untersucht werden.

8 Kumulativer Teil der Dissertation

8.1 Immobilisierung redox-responsiver Polymere auf Siliciumdioxid- und Polystyrol-Nanopartikeln durch lebende und kontrollierte Polymerisationen

Zur Herstellung intelligenter Oberflächen, die auf einen äußeren Reiz ihre Eigenschaften verändern, ist eine gezielte chemische Funktionalisierung der Oberfläche notwendig. Diese lässt sich durch Immobilisierung von stimuli-responsiven Polymeren erreichen.^[452] Während eine große Anzahl von Studien sich mit der Anwendung von Temperatur-, Licht oder pH-responsiven Polymeren beschäftigen,^[453,454] sind nur wenige Beispiele für redox-responsive Polymere bekannt.

In diesem Kapitel werden zwei Methoden zur Funktionalisierung von anorganischen und organischen Nanopartikeln vorgestellt. Siliciumdioxid-Nanopartikel können mittels der „grafting to“-Methode mit PVFc funktionalisiert werden. Dazu werden zuerst aktive -“lebende“- PVFc-Makroanionen durch Umsetzung mit Tetraethoxysilan mit nahezu 100% Effizienz mit einer Triethoxysilan-Endgruppe versehen und anschließend auf Siliciumdioxidnanopartikeln aufgebracht.

Als alternative Route wird die Oberflächen-initiierte ATRP von 2-(Methacryloyloxy)ethylferrocencarboxylat (FcMA), ausgehend von vernetzten monodispersen Polystyrolnanopartikeln, die mittels Emulsionspolymerisation mit einem ATRP-Initiator funktionalisiert worden sind, beschrieben.

Es konnte gezeigt werden, dass mit diesen Methoden ferrocenhaltige Polymeren erfolgreich auf Siliciumdioxid- und Polystyrol-Nanopartikeln immobilisiert werden können und die erhaltenen Materialien mittels verschiedener analytischer Methoden charakterisiert werden konnten.

Redox-Responsive Polymers Grafted on Silica and Polystyrene Nanoparticles by Means of Living and Controlled Polymerization

J. Elbert¹, M. Mazurowski¹, M. Gallei^{1,*}, J. Li², B. Stühn², M. Rehahn¹

¹Ernst-Berl Institute for Chemical Engineering and Macromolecular Science, Darmstadt University of Technology, Petersenstrasse 22, D-64287 Darmstadt, Germany

E-Mail: m.gallei@mc.tu-darmstadt.de

²Institute of Condensed Matter Physics, Darmstadt University of Technology, Hochschulstraße 8, D-64289 Darmstadt, Germany

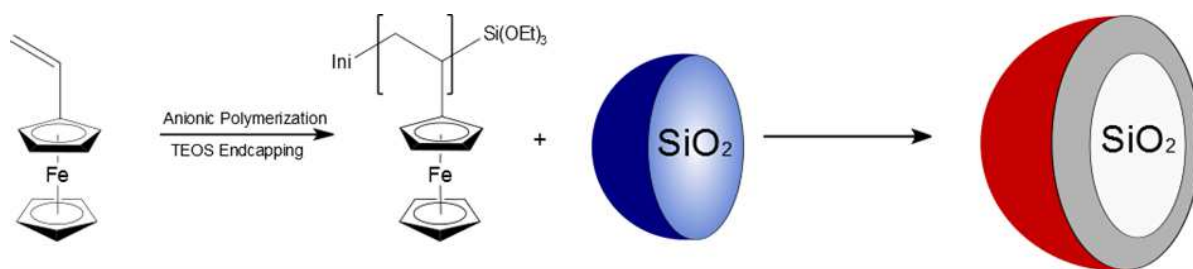
In recent years nanoparticles attract enormous attention due to their ability to improve physical and chemical properties of common materials. Many researchers with interests in electronics, biomedical, optics and catalysis endeavor to create core/shell particles consisting of inorganic cores and organic shells and vice versa.^[1] Monodisperse silica and polystyrene (nano)particles have been intensively under investigation because of their easy preparation and functionalization.

By controlling the particle surface and taking advantage of the stimuli-responsiveness of surface-anchored polymers so-called smart surfaces can be obtained.^[2] The vast majority of reports about stimuli-responsive polymers deal with temperature, light- and/or pH-dependent changes of polymer chain conformation,^[3,4] but much less examples are known and well investigated for redox-responsive systems. An interesting redox-active couple in polymeric systems is the ferrocene/ferrocenium motif, which can be easily and reversibly oxidized. The oxidation/reduction cycles of such redox-active polymers can already be utilized in host-guest interactions for self-healing materials,^[5] controlled release of organics from gels^[6] or for a redox-responsive release of a dye from patchy nanocapsules.^[7] Out of all laterally bonded ferrocene-containing monomers, that can be polymerized by living or controlled radical polymerizations, ferrocenyl (meth)acrylates and vinylferrocene seem to be the most promising candidates regarding to a high molar mass and good reaction control.^[8,9]

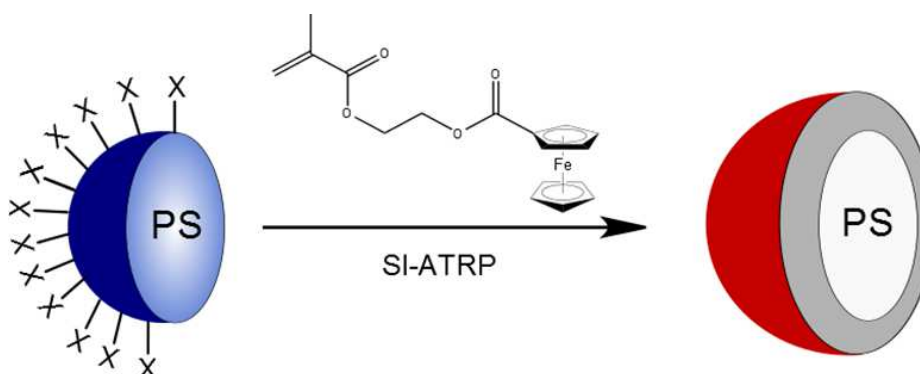
We expanded our insight into the living anionic polymerization of vinylferrocene and the reinvestigated atom transfer radical polymerization (ATRP) of ferrocenyl methacrylate derivatives both to decorate silica and polystyrene nanoparticles with corresponding redox-active polymers. For the first route living poly(vinylferrocene) macro-anions were endfunctionalized with tetraethoxysilane (TEOS) in almost 100 % efficiency and grafted onto silica nanoparticles as illustrated in Schema 8.1.

As alternative route redox-responsive poly(2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate) brushes could be obtained by surface-initiated ATRP (SI-ATRP) on cross-linked polystyrene nanoparticles (Schema 8.2).^[10]

For the first time well-defined redox-responsive ferrocene-containing polymer brushes grafted on the surface of cross-linked PS and polyvinylferrocene grafted onto silica nanoparticles were investigated and characterized via TEM, UV/VIS spectroscopy, TGA, DLS, SAXS and cyclovoltammetry. These easily tunable redox-responsive particles will offer many pathways e.g. for (bio)-



Schema 8.1: Endfunctionalization of living poly(vinylferrocene) anions with tetraethoxysilane and grafted onto silica nanoparticle.



Schema 8.2: Surface-initiated Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP) of ferrocenyl methacrylate derivative on functionalized cross-linked polystyrene nanoparticles.

organometallic applications, separation techniques, sensor applications or redox-responsive colloidal crystal films.

Acknowledgement: The authors want to thank the Landesoffensive zur Entwicklung Wissenschaftlich-ökonomischer Exzellenz (LOEWE Soft Control) and the Deutsche Forschungsgemeinschaft DFG-SPP 1369 (Interfaces and Interphases) for financial support.

- [1] R. Chaudhuri, S. Paria, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 2373.
- [2] M. Ballauff, Y. Lu, *Polymer* **2007**, 48, 1815.
- [3] T. Chen, R. Ferris, J. Zhang, R. Ducker, S. Zauscher, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, 35, 94.
- [4] V. Mittal, *Polymers* **2010**, 2, 40.
- [5] M. Nakahata, Y. Takashima, H. Yamaguchi, A. Harada, *Nat. Commun.* **2011**, 511.
- [6] A. Akhouri, L. Bromberg, T. A. Hatton, *Appl. Mat. Interf.* **2011**, 3, 1167.
- [7] R. H. Staff, M. Gallei, M. Mazurowski, M. Rehahn, R. Berger, K. Landfester, D. Crespy, *ACS Nano* **2012**, (submitted).
- [8] M. Gallei, B.V.K.J. Schmidt, R. Klein, M. Rehahn, *Macromol. Rap. Comm.* **2009**, 30, 1463.
- [9] M. Gallei, R. Klein, M. Rehahn, *Macromolecules* **2010**, 43, 1844.
- [10] M. Mazurowski, M. Gallei, J. Li, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, *Macromolecules* **2012**, submitted.

8.2 Ferrocenhaltige Polymere zur Schaltung der Benetzbarkeit von Oberflächen

Die Beeinflussung der Benetzbarkeit von Oberflächen durch externe Reize ist aufgrund einer Vielzahl von potenziellen Anwendungen wie z.B. zur Herstellung selbst-reinigender Oberflächen, für optische Linsen, lab-on-chip Systemen, mikrofluidischen Bauteilen, Sensoren oder Textilanwendungen, interessant.^[455–461] Während eine Vielzahl von Studien sich mit klassischen Stimuli beschäftigt, sind Berichte über redox-responsive Polymere für diese Anwendungsfelder eher selten.^[127] Leitfähige Polymere wie Polyanilin, Poly(3-hexylthiophen) oder Polypyrrol konnten erfolgreich zum Schalten der Oberflächenbenetzbarkeit eingesetzt werden.^[459,462] Außerdem konnte von WHITESIDES *et. al.* bereits 1994 gezeigt werden, dass sich Monolagen aus Ferrocenverbindungen für dieses Anwendungsfeld eignen.^[409]

In diesem Kapitel wird die Synthese von mit PVFc und PFcMA funktionalisierten Siliciooberflächen und die Veränderung der Benetzbarkeit dieser Oberflächen durch Oxidation vorgestellt. Während mit einer Triethoxysilan-Endgruppe funktionalisiertes PVFc mittels „grafting to“ immobilisiert wurde, konnten PFcMA-Schichten mittels Oberflächen-initiiertter ATRP hergestellt werden. Diese Schichten wurden mittels Röntgen-Reflektometrie und Ellipsometrie charakterisiert und die oxidationsabhängige Benetzbarkeit mittels Wasser Kontaktwinkel Messungen untersucht. Dabei zeigte sich eine Abhängigkeit des Kontaktwinkels von Schichtdicke und verwendetem Oxidationsmittel. Während mit steigender Schichtdicke der Kontaktwinkel im reduzierten Zustand auf bis zu 104° ansteigt, wird im oxidierten Zustand eine Verringerung des Kontaktwinkels mit steigender Schichtdicke beobachtet. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass Gegenionen wie Chlorid zu einem geringeren Kontaktwinkel als unpolare Gegenionen wie z.B. Hexachloroantimonat führen. Durch Kombination von hohen Schichtdicken und Eisen(III)chlorid als Oxidationsmittel konnten Kontaktwinkeländerungen von bis zu 70° erreicht werden.

Ferrocene Polymers for Switchable Surface Wettability

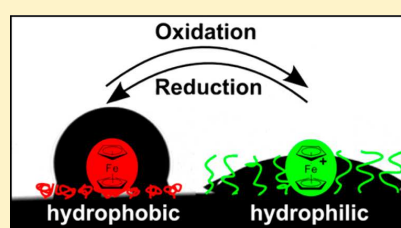
Johannes Elbert,[†] Markus Galle,^{*,†} Christian Rüttiger,[†] Annette Brunsen,[†] Haiko Didzoleit,[‡] Bernd Stühn,[‡] and Matthias Rehahn[†]

[†]Ernst-Berl Institute for Chemical Engineering and Macromolecular Science, Technische Universität Darmstadt, Petersenstraße 22, D-64287 Darmstadt, Germany

[‡]Institute of Condensed Matter Physics, Technische Universität Darmstadt, Hochschulstraße 8, D-64289 Darmstadt, Germany

* Supporting Information

ABSTRACT: The changes in surface wettability induced by immobilized polyvinylferrocene (PVFc) and poly(2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate) (PFcMA) on silica wafers were studied after oxidation with two different oxidation reagents. Surface-attached PFcMA was accessible by applying a surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) protocol, while end-functionalized PVFc was immobilized by using a grafting onto approach. In the case of PFcMA, a remarkable contact angle (CA) drop for water of approximately 70° after oxidation could be observed, while the effect for immobilized PVFc after oxidation was less pronounced (CA drop of approximately 30°). In the case of PFcMA, the effect of chain length was additionally studied, showing a more significant CA drop for PFcMA chains with higher molar masses.



INTRODUCTION

Immobilized stimuli-responsive polymers, i.e. polymers with the intrinsic capability to change their conformation, solubility, or even break or form covalent bonds caused by an external trigger are known as smart surfaces.^{1–5} Tremendous surface property changes are caused by, for instance, a change of solvent, temperature, ionic strength, light, or mechanical stress.^{6–8} Switching the surface wettability on smart surfaces by using external stimuli has attracted enormous attention due to applications as self-cleaning surfaces, tunable optical lenses, lab-on-chip systems, microfluidic devices, textile applications, and thin film sensors.^{9–15} Readers are referred to reviews by Hao et al. and Drelich et al.^{16,17} In comparison to the number of publications dealing with classical stimuli, studies about redox-responsive polymers are more scarce.¹⁸ Conducting polymers such as polyaniline (PANI), poly(3-hexylthiophene) (P3HT),¹⁹ and poly(pyrrole) copolymers¹³ have been successfully used to switch the surface wettability. Another interesting redox-active couple in polymeric systems is the ferrocene/ferrocenium motif. A major breakthrough in synthetic pathways leading to ferrocene-containing polymers was achieved by Manners' discovery of living ring-opening polymerization (ROP) of ansa-ferrocenophanes.^{20–22} Thenceforward, ferrocene-containing polymers attracted a great deal of attention due to their promising combination of redox, mechanical, semiconductive, photophysical, optoelectronic, and magnetic properties.^{22–29} When the ferrocene moieties in these polymers are oxidized, the molecular environment increases dramatically with regard to hydrophilicity and a swelling of the resulting polyelectrolyte can be observed.³⁰ The ferrocene oxidation/reduction cycles could be utilized in host–guest interactions for self-healing materials,³¹ in controlled release of organics from gels,³² in

composite colloidal crystal films,³³ for changing permeability in polyelectrolyte multilayer capsules,³⁴ for a redox-responsive release of a dye from patchy nanocapsules,³⁵ and recently for the modulation of surface-attached Grubbs second-generation type catalysts.³⁶ In principle two approaches can be applied to decorate substrates with stimuli-responsive polymers: the “grafting-from” method, by which dense polymer brushes can be obtained, or the “grafting-onto” approach. The latter method has the advantage that polymers can be fully characterized prior to their immobilization, but this method has the disadvantage that only low grafting densities due to the steric hindrance of already surface-attached chains are obtained.³⁷ Controlled radical polymerization strategies, especially atom transfer radical polymerization (ATRP), seem to be the most promising route for decorating substrates with dense polymer brushes, defined constitution and molar masses, and low polydispersities.^{38–41} On the other hand, living anionic polymerization is a versatile route to get access to well-defined and end-functionalized polymers.

Two decades ago, Whitesides et al. reported the change of surface wettability of self-assembled monolayers of a ferrocene compound on a gold surface after oxidation.⁴² Polyvinylferrocene (PVFc) and poly(2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate) (PFcMA) are known to undergo a fast and reversible redox reaction accompanied by a local change of polarity and a remarkable swelling behavior after oxidation of the ferrocene moieties.^{30,35,36,43,44} To the best of our knowledge, these

Special Issue: Ferrocene - Beauty and Function

Received: May 24, 2013

Published: June 21, 2013

ferrocene-containing polymers have not been studied for switching the surface wettability before and after oxidation.

EXPERIMENTAL SECTION

Reagents. All chemicals and solvents were purchased from Fisher Scientific, Sigma-Aldrich, and Alfa Aesar and used as received if not otherwise stated. Cu^+Cl^- was washed five times with glacial acetic acid and ethanol. $\text{N,N,N',N',N'',N'''}\text{-Pentamethyldiethylenetriamine}$ (PMDETA), anisole, and 2-bromoisobutyric tert-butyl ester (tBBIb) were degassed and stored under an argon atmosphere or in a glovebox. All synthesis steps were conducted under a nitrogen or argon atmosphere using Schlenk techniques or a glovebox equipped with a cold well apparatus. The copper complexes were freshly prepared in anisole and treated in the glovebox. Tetrahydrofuran (THF) and toluene were distilled from sodium/benzophenone under reduced pressure (cryo transfer) prior to the addition of 1,1-diphenylethylene and *n*-butyllithium (*n*-BuLi) followed by a second cryo transfer. Methylene chloride, diethyl ether, and ethanol were stirred over molecular sieves overnight and degassed before use. Tetraethoxysilane (TEOS) was purified by 2-fold distillation over calcium hydride (CaH_2). Ferrocene was recrystallized from *n*-hexane. 2-(Methacryloyloxy)ethyl ferrocene-carboxylate monomer 1 (FcMA) was reported elsewhere.³⁰ Vinylferrocene 1 was synthesized and purified described elsewhere.⁴⁵ End functionalization of living polyvinylferrocene anions (PVFc-TEOS) with an efficiency of 94% was recently reported.³⁶

Instrumentation. For the SEC-MALLS experiments, a system composed of a Waters 515 pump (Waters, Milford, CT), a TSP ASI100 autosampler, a Waters column oven, a Waters 486 UV detector operating at 254 nm, a Waters 410 RI-detector, and a DAWN DSP light scattering detector (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA) was applied. For data acquisition and evaluation of the light-scattering experiments, Astra version 4.73 (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA) was applied. The light-scattering instrument was calibrated using pure toluene, assuming a Rayleigh ratio of $9.78 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ at 690 nm. An injection volume of 118 μL , a sample concentration of 1–2 g L^{-1} , a column temperature of 35 $^\circ\text{C}$, and a THF flow rate of 1 mL min^{-1} were applied. SEC analysis was performed on a high-resolution column set from PSS (SDV 5 μm 106 Å, SDV 5 μm 105 Å, SDV 5 μm 1000 Å). Static contact angles were measured, if applicable, using the sessile-drop method with a Data Physics Contact angle system OCA instrument using 4 μL droplets of deionized water. The measurements were conducted at ambient temperature. The reflectometer is based on a D8 Advance reflectometer (Bruker AXS) which is designed to measure reflectivity in the θ – θ geometry. A conventional X-ray tube with a copper anode and a position-sensitive detector Vantec-1 were attached at goniometer arms which could be moved independently with a precision of 0.001 $^\circ$. The X-ray beam had a line focus and was monochromated and shaped by a Goebel mirror (W/S multilayer) to yield a $\text{Cu K}\alpha$ radiation of wavelength 1.154 Å. The beam was focused by using a slit system on the sample surface in the pivot point of the goniometer arms. The $\text{Cu K}\beta$ line was cut, which was also reflected by the Goebel mirror. The intensity was detected by a Vantec-1 line detector (Bruker AXS) measuring an opening window of $\Delta\theta_z = 2^\circ$ for a given incident angle. The dry thickness of the surface-attached films on silicon wafers was measured using a Nanofilm EP3 imaging ellipsometer. One zone angle-of-incidence (AOI) variation measurements were captured between AOIs of 40 $^\circ$ and 80 $^\circ$ with a 658 nm laser. The apparent film thickness was calculated from the measured angles Ψ and Δ , using the analysis software EP⁴ supplied with the instrument. The fitting parameters for the silicon oxide layer thickness ($t_{\text{SiO}_2} = 2.5 \text{ nm}$, measured separately, prior to polymer film immobilization) and the refractive index of the polymer layer ($n_{\text{polymer}} = 1.5$) were kept constant.

PVFc-TEOS Grafting onto a Silica Wafer. The silica wafer ($2 \times 9 \text{ cm}$) was placed in a Schlenk tube and dried in vacuo, and the flask was refilled with argon. Dry toluene (60 mL) and PVFc-TEOS 3 (100 mg) were added and heated to 120 $^\circ\text{C}$ for 24 h. The wafer was extracted with THF to remove physisorbed polymer.

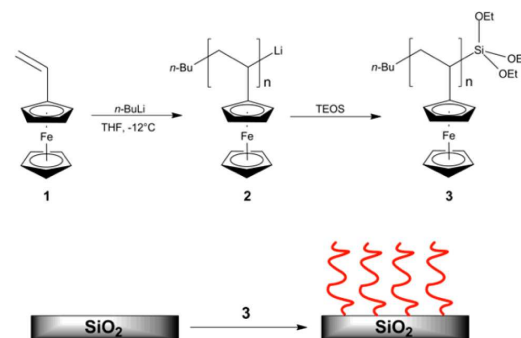
Initiator Immobilization and FcMA Grafting from the Silica Waferization and FcMA Grafting from the Silica Wafer. The silica wafers (2×5 and $2 \times 2 \text{ cm}$) were placed in a Schlenk tube and dried in vacuo, and the flask was refilled with argon. Then, dry toluene (20 mL) and 3-(2-bromoisobutyrate)propyl trichlorosilane (1 g, 2.92 mmol) were added. After stirring at 60 $^\circ\text{C}$ for 16 h, the wafers were extracted with THF to remove physisorbed initiator. The functionalized wafers were placed in a Schlenk tube and dried in vacuo, and the flask was refilled with argon. After anisole (20 mL), FcMA 5 (2 g, 5.85 mmol), and 2-bromoisobutyric tert-butyl ester (4 μL , 0.02 mmol) were added, the solution was heated to 90 $^\circ\text{C}$ for 10 min. The polymerization was initiated by adding a solution of $[\text{Cu}^+(\text{PMDETA})\text{-Cl}]$ (0.2 M, 1 mL, 0.2 mmol in anisole). For characterization of the polymers, aliquots were taken out of the reaction vessel after 1, 2.5, and 16 h and precipitated in methanol followed by filtration and drying. Polymers were characterized by using SEC-MALLS.

Oxidation of the Immobilized Ferrocene-Containing Polymers. The functionalized silica wafer was placed in THF (10 mL), and FeCl_3 (0.31 mmol, 50 mg) was added. After 16 h of stirring, the wafer was extracted with THF and water followed by drying under ambient conditions for 12 h. In the case of oxidation with tris(4-bromophenyl)ammonium hexachloroantimonate, the silica wafer with immobilized ferrocene-containing polymer was placed in methylene chloride (CH_2Cl_2 , 10 mL) and tris(4-bromophenyl)ammonium hexachloroantimonate (0.06 mmol, 50 mg) was added. After 16 h, the wafer was extracted with THF and water and dried under ambient conditions for 12 h.

RESULTS AND DISCUSSION

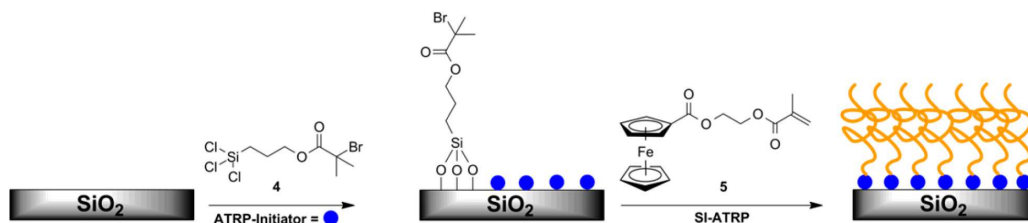
End-functionalized polyvinylferrocenes (PVFc) 3 obtained by using living anionic polymerization protocols, bearing triethoxysilane groups³⁶ at the chain ends, were used for a grafting-onto protocol on silica substrates (Scheme 1).

Scheme 1. End Functionalization of Living Polyvinylferrocene (PVFc) Macroanions with Tetraethoxysilane (TEOS)³⁶ for the Grafting-onto Approach on Silicon Wafers



Pyun et al. reported the successful grafting-from approach of FcMA monomer on an indium tin oxide substrate.⁴³ We used a slightly modified protocol for the surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) of FcMA monomer from the surface of silica substrates (Scheme 2).

It has been reported that molar masses and polydispersities of PFcMA obtained by grafting from the surface of organic nanoparticles were in a range comparable to values for PFcMA chains obtained by adding sacrificial ATRP initiator to the solution.³⁰ Hence, the herein described molar masses of PFcMA samples correspond to values obtained from PFcMA formed by sacrificial ATRP initiator added. The reaction was



carried out to obtain three different molar masses of PFdMA on the same silica wafer by stepwise pulling out of the wafer from the reaction solution with increasing reaction time. This guaranteed the same grafting density over all of the same silicon wafer and ensured the intended surface wettability measurement results to be a function of the PFdMA chain length. As the hydrodynamic volumes of PFdMA homopolymers show a strong deviation in comparison to hydrodynamic volumes for polystyrene (PS) standards in size-exclusion chromatography (SEC) measurements,³⁰ absolute molar masses were determined by using multiangle laser light scattering SEC (SEC-MALLS). The molar masses obtained for all PFdMA samples are compiled in Table 1.

Table 1. Comparison of Molar Masses of Surface-Attached End Functionalized Poly(vinylferrocene) (PVFc) and Poly(2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate) (PFdMA) Samples Which Were Used in This Study

sample	M_w^a	reaction time SI-ATRP (h)
PVFc	1900	
PFdMA1	14800	1
PFdMA2	16000	2.5
PFdMA3	25500	16

^aMolecular weight obtained by SEC-MALLS measurements; the refractive index increment dn/dc could be determined as 0.168 for PFdMA and 0.186 for PVFc.

The ferrocene-containing polymer film thicknesses on the silicon substrates were determined by using ellipsometry and X-ray reflectivity (XRR) measurements. First of all, it was impossible to gain reliable results for PVFc-grafted silicon wafers by using ellipsometry measurements in this case due to a rather inhomogeneous surface with respect to polymer layer thickness. The PVFc-layer thickness obtained by using the grafting-onto approach was rather thin, similar to reported grafting-onto approaches for silica particles.³⁶ For the PFdMA-grafted silicon wafer obtained by using the SI-ATRP protocol, ellipsometry studies furnished proof for a PFdMA layer. The PFdMA-layer thicknesses were in a range of 3.9 to 5.3 nm. However, no significant trend for the underlying molar masses could be observed for prolonged reaction times. This can be explained by only small thickness changes, as proven by XRR measurements (see below) and local inhomogeneities on the substrate, which lead to relatively large errors of ± 0.5 nm by using this method. On the other hand, XRR measurement was the method of choice, due to the possibility of distinguishing between the electron densities of the silicon substrate, the silicon oxide layer, the initiator layer, and the ferrocene-containing polymer layer. Layer thicknesses for all investigated

samples obtained by using XRR measurements are compiled in Table 2.

Table 2. Total Layer Thicknesses Determined by Using XRR

sample	thickness (Å)
PVFc	38.7 ± 0.2
PFdMA1	36.2 ± 0.2
PFdMA2	39.1 ± 0.3
PFdMA3	46.3 ± 0.3

X-ray reflection determines the intensity of the totally reflected X-ray beam from the film surface. The experiment measures the variation of the electron density along the surface normal of the sample. An X-ray beam with a small incident angle ($\theta_i < 10^\circ$) is reflected by the sample for $\theta_i > \theta_c$, with θ_c being the critical angle of total reflection. The specularly reflected beam is detected at the same angle ($\theta_i = \theta_r$) which is called specular reflectivity. In our setup, the reflected intensity was registered with a position-sensitive detector. This allowed discriminating the specular intensity from diffuse scattering. The scattering intensity is usually represented as a function of the scattering vector $q_z = 4\pi \sin \theta / \lambda$. Here, z denotes the q component perpendicular to the surface. In order to derive layer thicknesses from this experiment, it was necessary to develop a structural model of the multilayer system and to fit the corresponding reflectivity to the experimental data. For a sample consisting of layers with specific electron density, the reflectivity can be calculated using the transfer-matrix method Abeles.⁴⁵ A specific algorithm taking roughness into account is given by Parratt.⁴⁶ More details concerning the data fitting are given in the Supporting Information. For $q_z \gg q_c$ reflectivity can be expressed as the Fourier transform of the derivative of the electron density distribution $\rho(z)$ along the z axis:

$$R(q_z) \approx R_F(q_z) \left| \frac{1}{\rho_0} \int \frac{d\rho(z)}{dz} e^{-iq_z z} dz \right|^2$$

$$R_F = \begin{pmatrix} q_z & q_z^2 & q_c^2 \\ q_z & q_z^2 & q_c^2 \end{pmatrix}^2$$

as predicted by the Fresnel law, which can be described by the equation

$$R(q_z) = R_F(q_z) \cdot e^{-\alpha_0^2 q_z^2}$$

The surface roughness contributes to the electron density profile by a softening of the box potential (see the Supporting Information). Reflectivity curves obtained for the immobilized ferrocene-containing polymer samples by XRR are shown in Figure 1.

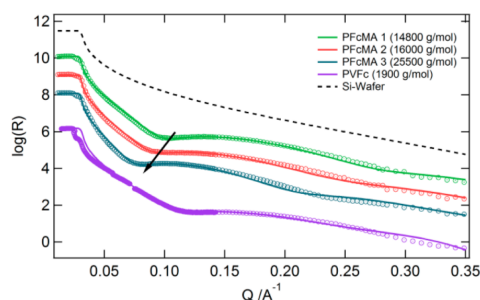


Figure 1. Reflectivity curves for all ferrocene-containing samples studied. The curves have been shifted to highlight the change of the layer thickness. The dashed line represents the reflectivity curve for a silicon dioxide layer on a silicon wafer. The arrow highlights a shift of the reflectivity minima, which indicates a thicker film for the corresponding polymer layer.

The reflectivity curves were analyzed with the plugin Motofit (Rev 409), designed especially for scattering measurements, for the software IGOR Pro using the Abeles method.⁴⁷ For an optimized fitting of the theoretical curve to the data, a genetic fit algorithm was used. The model function used to describe the experimental curves consisted of a substrate with an electron density of $\rho_0 = 670 \text{ e/nm}^3$ as given in the literature for SiO_2 ⁴⁸ and two additional layers. The first layer indicated the initiator layer, followed by a ferrocene-containing polymer layer in the topmost position. The fitted layer thicknesses are given in Table 2. As expected, the layer thickness increased for a prolonged reaction time, which is indicated by the shifting minima highlighted by the black arrow in Figure 1. The results for the layer thicknesses are summarized in Figure 2.

The electron density functions obtained from the fits are shown in Figure 3. The first layer revealed an electron density of $\rho = 521 \pm 25 \text{ e/nm}^3$ which can be assigned to the polymer

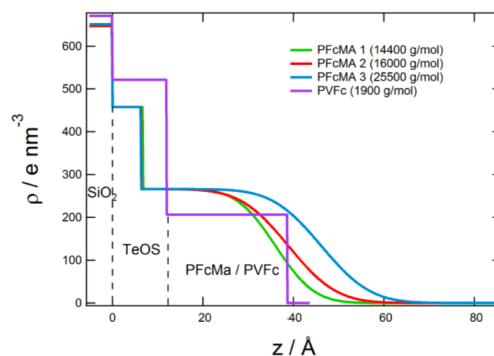


Figure 3. Electron density as function of the distance to the silica substrate. The PFcMA film shows a smooth transition of the electron density at the polymer/air interface as a result of surface roughness (see also the Supporting Information).

silica linker. The top layer revealed an electron density of $\rho = 266 \pm 3.6 \text{ e/nm}^3$ and is in accordance with the empirical value for PFcMA, determined by previous measurements. The PVFc-containing sample was analyzed with the same two-layer model. The received layer thicknesses shown were in a range comparable to that for the PFcMA samples. The electron density $\rho = 206 \pm 4.4 \text{ e/nm}^3$ was lower in comparison to PFcMA, which is explained by the lower grafting density and the different polymer density.

Surface properties especially wetting changes are generally characterized by using contact angle (CA) measurements.^{16,17} The CA of the bare silicon wafer after purification protocols and prior to the applied grafting approaches was determined to be 64.4° . The CA results for the ferrocene-containing polymer-grafted wafers before and after oxidation are shown in Figure 4. Oxidation of the ferrocene-containing polymers was carried out with iron(III) chloride (FeCl_3) or tris(4-bromophenyl)ammoniumyl hexachloroantimonate ($(\text{BrC}_6\text{H}_4)_3\text{NSbCl}_6$). The latter compound is known to be a good one-electron oxidant for ferrocene-containing polymers, while reduction of the ferrocene moieties can be carried out by using L-ascorbic acid or decamethylcobaltocene.^{30,49} CA measurements were carried out for at least five different wafer positions, revealing an error of less than 5% for the determined CAs. For comparison, we spin-coated a PFcMA homopolymer ($M_w = 44000 \text{ g mol}^{-1}$) on a silicon wafer and measured a contact angle of 80.1° (with an error for CA values less than 5%), giving a strong hint that polymer length and conformation for PFcMA play a crucial role.

Out of Figure 4 it can be concluded that, for PVFc-grafted wafers, a decrease of the CAs of approximately 25° can be obtained after oxidation of the ferrocene moieties, regardless of which oxidizing agent was used. On the other hand, the PFcMA-grafted wafers revealed lower CAs for PFcMA chain lengths below 16 kg mol^{-1} in comparison to the immobilized PVFc sample. This could be expected because of the higher polarity of PFcMA in comparison to the rather unpolar PVFc. With increasing PFcMA molar mass the CA increased as well. Interestingly, after oxidation the CA dropped more significantly in comparison to the poly(vinylferrocenium) (PVFc⁺) sample. This effect was even more pronounced for longer PFcMA chains. Additionally, the choice of the oxidation reagent played a role in this case: FeCl_3 revealed a CA drop of approximately

Figure 2. Overall thicknesses of the measured layer systems obtained from the data shown in Figure 1.

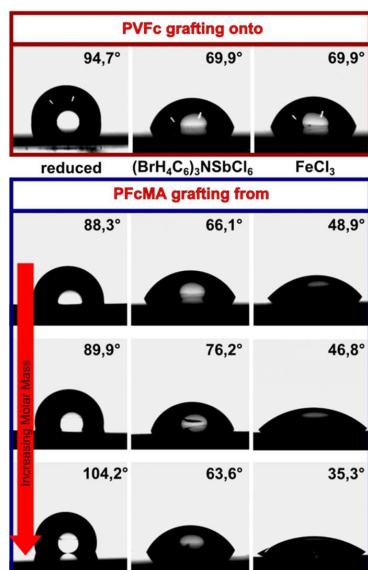


Figure 4. Contact angles obtained for PVFc- and PFcMA-grafted silica wafers before and after oxidation with FeCl_3 or $(\text{BrH}_4\text{C}_6)_3\text{NSbCl}_6$. Increasing molar masses shown correspond to samples PFcMA 1, 2, and 3. The bare purified silicon wafer revealed a CA of 64.4° for comparison.

70° for the highest molar mass of PFcMA, while the CA by using $(\text{BrH}_4\text{C}_6)_3\text{NSbCl}_6$ led to a change of about 40°. This difference might be explained by the counterion effect for PFcMA^+ , $[\text{SbCl}_6]^-$, and Cl^- . Tremendous changes in surface wettability and hence in CA values for different counterions have been previously reported for polyelectrolyte brush layers.⁵⁰ The more significant effect in switching the surface wettability while oxidizing PFcMA even though it is the intrinsically more polar ferrocene-containing polymer can be explained by a denser polymer layer due to the grafting-from approach used. The first attempts to reversibly switch the oxidized ferrocene-containing layers with L-ascorbic acid as reducing agent revealed that the rather polar surfaces became hydrophobic again. Although the obtained values were in the same range as the origin CAs prior to ferrocene oxidation, the surfaces seemed to be more inhomogeneous. Further improvements for the reducing protocols have to be carried out.

CONCLUSION

This work demonstrated the effect of CA changes by oxidizing two different types of surface-attached ferrocene-containing polymers, PFcMA and PVFc. Therefore, PFcMA was immobilized by SI-ATRP, while end-functionalized PVFc was immobilized by a grafting-onto approach. In the case of PFcMA oxidation, a significant drop of the CA could be obtained as a function of the PFcMA molar mass and oxidation reagent used (70°). In comparison to these results, the effect for surface-attached low molar mass PVFc after oxidation was less pronounced (drop of CA of 30°). The investigations reported herein expand the potential of ferrocene-containing polymers as reversible redox-responsive materials. We expect that these materials could be of use for electrochemically actuated surface

property changes which are important for e.g. microfluidic applications.

ASSOCIATED CONTENT

* Supporting Information

Text giving details for XRR measurements and Figure S1, giving the surface roughness for polymer-grafted silica wafers. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail for M.G.: m.gallei@mct.u-darmstadt.de

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Sander Klemme and Helge Schenderlein from the Macromolecular Chemistry and Paper Department Darmstadt for help with CA measurements and Fabio Krohm und Jonas Kind for support with ellipsometry measurements. We thank the Landesoffensive zur Entwicklung Wissenschaftlich-ökonomischer Exzellenz (LOEWE Soft Control) for financial support of this work.

REFERENCES

- (1) Chen, T.; Ferris, R.; Zhang, J.; Ducker, R.; Zauscher, S. *Prog. Polym. Sci.* 2010, 35, 94–112.
- (2) Ballauff, M. *Macromol. Chem. Phys.* 2003, 204, 220–234.
- (3) Ballauff, M.; Lu, Y. *Polymer* 2007, 48, 1815–1823.
- (4) Minko, S. J. *Macromol. Sci. Polym. Rev.* 2006, 46, 397–420.
- (5) Yamamoto, S.; Pietrasik, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2008, 41, 7013–7020.
- (6) Barbey, R.; Lavanant, L.; Paripovic, D.; Schüwer, N.; Sugnaux, C.; Tugulu, S.; Klok, H.-A. *Chem. Rev.* 2009, 109, 5437–5527.
- (7) Mittal, V. *Polymers* 2010, 2, 40–56.
- (8) Groten, J.; Bunte, C.; Ruhe, J. *Langmuir* 2012, 28, 15038–15046.
- (9) Sun, W.; Zhou, S.; You, B.; Wu, L. *J. Mater. Chem. A* 2013, 1, 3146–3154.
- (10) Shi, F.; Song, Y.; Niu, J.; Xia, X.; Wang, Z.; Zhang, X. *Chem. Mater.* 2006, 18, 1365–1368.
- (11) Russell, T. P. *Science* 2002, 297, 964–967.
- (12) Feng, C. L.; Zhang, Y. J.; Jin, J.; Song, Y. L.; Xie, L. Y.; Qu, G. R.; Jiang, L.; Zhu, D. B. *Langmuir* 2001, 17, 4593–4597.
- (13) Pei, Y.; Travař-Sajdic, J.; Williams, D. E. *Langmuir* 2012, 28, 8072–8083.
- (14) Hu, J.; Meng, H.; Li, G.; Ibekwe, S. I. *Smart Mater. Struct.* 2012, 21, 053001.
- (15) Muthiah, P.; Hoppe, S. M.; Boyle, T. J.; Sigmund, W. *Macromol. Rapid Commun.* 2011, 32, 1716–1721.
- (16) Xin, B.; Hao, J. *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 769–782.
- (17) Drellich, J.; Chibowski, E.; Meng, D. D.; Terpilowski, K. *Soft Matter* 2011, 7, 9804–9828.
- (18) Lallana, E.; Tirdili, N. *Macromol. Chem. Phys.* 2013, 214, 143–158.
- (19) Isaksson, J.; Tengstedt, C.; Fahlman, M.; Robinson, N.; Berggren, M. *Adv. Mater.* 2004, 16, 316–320.
- (20) Mannes, I. *Can. J. Chem.* 1998, 76, 371–381.
- (21) Foucher, D. A.; Tang, B.-Z.; Mannes, I. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 6246–6248.
- (22) Bellas, V.; Rehahn, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007, 46, 5082–5104.
- (23) Bellas, V.; Rehahn, M. *Angew. Chem.* 2007, 119, 5174–5197.
- (24) Whittell, G. R.; Mannes, I. *Adv. Mater.* 2007, 19, 3439–3468.
- (25) Abd-El-Aziz, A. S.; Mannes, I. *Frontiers in Transition Metal-Containing Polymers*; Wiley-Interscience: Hoboken, NJ, 1997.

- (26) Manners, I. *Synthetic Metal-Containing Polymers*; VCH: Weinheim, Germany, 2004.
- (27) Wöhrle, D.; Pomogailo, A. D. *Metal Complexes and Metals in Macromolecules: Synthesis, Structure and Properties*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003.
- (28) Carraher, C. E.; Abd-El-Aziz, A. S.; Pittman, C.; Sheets, J.; Zeldin, M. *A Half Century of Metal and Metalloid Containing Polymers*; Wiley: New York, 2003.
- (29) Smith, T. M.; Nelson, G. L. *Polym. Adv. Technol.* 2006, 17, 746–753.
- (30) Mazurowski, M.; Gallei, M.; Li, J.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Rehahn, M. *Macromolecules* 2012, 45, 8970–8981.
- (31) Nakahata, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Nat. Commun.* 2011, 2, 511.
- (32) Akhouri, A.; Bromberg, L.; Hatton, T. A. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, 3, 1167–1174.
- (33) Hempenius, M. A.; Cirimi, C.; Savio, F. L.; Song, J.; Vancso, G. J. *Macromol. Rapid Commun.* 2010, 31, 772–783.
- (34) Ma, Y.; Dong, W.-F.; Hempenius, M. A.; Möhwald, H.; Vancso, G. J. *Nat. Mater.* 2006, 5, 724–729.
- (35) Staff, R. H.; Gallei, M.; Mazurowski, M.; Rehahn, M.; Berger, R.; Landfester, K.; Crespy, D. *ACS Nano* 2012, 6, 9042–9049.
- (36) Elbert, J.; Mersini, J.; Vilbrandt, N.; Lederle, C.; Kraska, M.; Gallei, M.; Stühn, B.; Plenio, H.; Rehahn, M. *Macromolecules* 2013, 46, 4255–4267.
- (37) Advincula, R. C. *J. Dispersion Sci. Technol.* 2003, 24, 343–361.
- (38) Segwart, D. J.; Oh, J. K.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* 2012, 37, 18–37.
- (39) Matyjaszewski, K.; Tsarevsky, N. V. *Nat. Chem.* 2009, 1, 276–288.
- (40) Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32, 93–146.
- (41) Zhao, B.; Brittain, W. J. *Prog. Polym. Sci.* 2000, 25, 677–710.
- (42) Abbott, N. L.; Whitesides, G. M. *Langmuir* 1994, 10, 1493–1497.
- (43) Kim, B. Y.; Ratcliff, E. L.; Armstrong, N. R.; Kowalewski, T.; Pyun, J. *Langmuir* 2010, 26, 2083–2092.
- (44) Hardy, C. G.; Ren, L.; Tamboue, T. C.; Tang, C. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2011, 49, 1409–1420.
- (45) Gibaud, A.; Hazra, S. *Curr. Sci.* 2000, 78, 1467–1477.
- (46) Parratt, L. *Phys. Rev.* 1954, 95, 359–369.
- (47) Nelson, A. *J. Appl. Crystallogr.* 2006, 39, 273–276.
- (48) Tolan, M. *X-ray scattering from soft matter thin films*; Springer: Berlin, 1999.
- (49) Rider, D. A.; Winnik, M. A.; Manners, I. *Chem. Commun.* 2007, 4483–4485.
- (50) Azzaroni, O.; Brown, A. A.; Huck, W. T. S. *Adv. Mater.* 2006, 18, 1–4.

8.3 Modulierung der Aktivität von immobilisierten Grubbs II-Katalysatoren mit redox-responsiven Polymeren

Neben einer Kontrolle der Benetzbarkeit von Oberflächen ist auch die räumliche und zeitliche Beeinflussung der Aktivität von Katalysatoren von Interesse.^[463] Diese Steuerung der Katalysatoraktivität kann sowohl auf einer direkten Beeinflussung des aktiven katalytischen Zentrums als auch auf einer Veränderung der unmittelbaren Katalysatorumgebung beruhen. Die erste Strategie lässt sich zum Beispiel über Liganden, die in Reaktion auf einen externen Reiz die Elektrodendichte im Metallzentrum oder die Koordinationsgeometrie ändern, realisieren.^[464,465] Bei dem in dieser Studie verfolgtem letzteren Ansatz wird die Kontrolle durch eine Blockierung der Zugänglichkeit des katalytisch aktiven Zentrums erreicht. Dies kann durch eine Änderung in der Konformation, von an den Katalysator angebrachten Molekülen erfolgen, wodurch das katalytisch aktive Zentrum für das Substrat sterisch blockiert wird,^[463] oder alternativ durch eine Veränderung der Permeabilität der Katalysatorumgebung für Substratmoleküle erreicht werden.^[466] Während eine elektrochemische Kontrolle der Katalysatoraktivität durch die Verwendung redox-aktiver Liganden bereits realisiert wurde,^[464,465] wurde die Möglichkeit der Steuerung durch eine redox-kontrollierte Veränderung der Permeabilität der Umgebung noch nicht realisiert.

In diesem Kapitel wird die Steuerung der Aktivität von Grubbs Katalysatoren der zweiten Generation für die ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) von Norbornen beschrieben. Ausgehend von der literaturbekannten lebenden anionischen Polymerisation von Vinylferrocen,^[381] konnten PVFc-Ketten mit einer Triethoxysilan ($\text{Si}(\text{OEt})_3$) Endgruppe durch Reaktion der PVFc-Makroanionen mit Tetraethoxysilan ($\text{Si}(\text{OEt})_4$) hergestellt werden. Mittels MALDI-ToF-Massenspektrometrie konnte die Endcappingeffizienz zu 94% bestimmt werden.

Zusammen mit einem Triethoxysilan-funktionalisierten Imidazoliniumsalz wurde das Polymer auf Silicananopartikel aufgebracht und anschließend das Imidazoliniumsalz zum *N*-heterozyklischen Carben (NHC) deprotoniert und zum Grubbs-II-Katalysator umgesetzt. Diese Partikel wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Cyclovoltammetrie (CV) charakterisiert. Weiterhin wurde das Quellverhalten der Partikel aufgrund von Oxidation der PVFc-Ketten mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und dynamischer Lichtstreuung (DLS) untersucht.

Die katalytische Aktivität der Partikel vor und nach Oxidation wurde durch Testpolymerisationen untersucht. Dabei zeigte sich, dass im oxidierten Zustand Partikel keine katalytische Aktivität zeigen, während die reduzierten Partikel katalytisch aktiv sind. Eine Beeinflussung der katalytischen Aktivität des Grubbs-II-Komplexes durch das Oxidationsmittel konnte durch entsprechende Kontrollexperimente weitgehend ausgeschlossen werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass sich der Katalysator durch Zugabe eines Reduktionsmittels *in-situ* reaktivieren lässt.

Reversible Activity Modulation of Surface-Attached Grubbs Second Generation Type Catalysts Using Redox-Responsive Polymers

Johannes Elbert,^{†,||} Jasmire Mersini,^{‡,||} Nicole Vilbrandt,[†] Christina Lederle,[§] Martin Kraska,[§] Markus Galle,^{*,†} Bernd Stühn,[§] Herbert Plenio,[‡] and Matthias Rehahn[†]

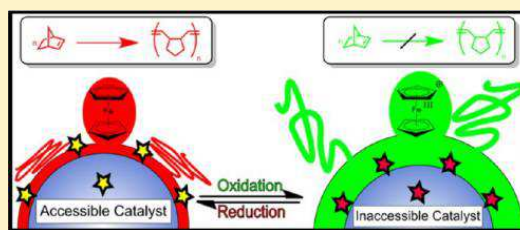
[†]Ernst-Berl Institute for Chemical Engineering and Macromolecular Science, Darmstadt University of Technology, Petersenstraße 22, D-64287 Darmstadt, Germany

[‡]Organometallic Chemistry, Darmstadt University of Technology, Petersenstraße 18, D-64287 Darmstadt, Germany

[§]Institute of Condensed Matter Physics, Darmstadt University of Technology, Hochschulstraße 8, D-64289 Darmstadt, Germany

* Supporting Information

ABSTRACT: Redox-responsive polyvinylferrocene-grafted silica nanoparticles have been used for modulating the catalytic activity of surface-attached Grubbs second generation type catalysts for the ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene monomer. A facile and very efficient protocol for the modification of living polyvinylferrocene chains was developed to introduce a suitable functional group for the intended “grafting onto” approach. Grafted particles were characterized by using TEM, SEM/energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), XPS, small-angle X-ray scattering (SAXS), dynamic light scattering (DLS), and cyclic voltammetry, revealing both the presence of redox-responsive polymers and the presence of Grubbs catalyst in the particle exterior. Chemical oxidation protocols for immobilized polymers were applied to deactivate surface-attached catalysts in ROMP protocols, while chemical in situ reduction immediately led to catalyst’s reactivation.



INTRODUCTION

Stimuli-responsive polymers, i.e., polymers which are able to change their conformation, solubility, or even break or form covalent bonds caused by an external trigger, have attracted significant attention in the past decades.¹ Surface-attached polymers can tremendously change the particle properties leading to many important applications.^{2–4} Furthermore, surface-attached responsive polymers lead to so-called smart surfaces with the capability to be stimulated for instance by the change of solvent, temperature, ionic strength, light, or mechanical stress.^{5–8} Recent advances in nonclassical stimuli-responsive materials have been reviewed by Sumerlin et al.¹ Redox-responsive systems based on the interconversion of thiols and disulfides play a crucial role in many important biological processes. Matyjaszewski et al. took advantage of this redox chemistry to develop well-defined (bio)degradable polymers.⁹ Concerning recent activities in the field of biomedical applications based on redox-responsive polymers, readers are referred to the review by Tirelli et al.¹⁰ A prominent redox couple is the ferrocenium/ferrocene molecule which shows complete reversibility in redox reactions for biosensor applications, redox-mediated self-healing materials, or in catalysis.^{11–15} Moreover, ferrocene-containing polymers have garnered attention in the past decades because of their redox, photophysical, optoelectronic, and magnetic properties as well as their mechanical robustness.^{16–18} A major breakthrough in

synthetic pathways leading to ferrocene-containing polymers was achieved by Manners’ discovery of living ring-opening polymerization (ROP) of ansa-ferrocenophanes.^{19–21} Recently, living anionic and controlled polymerization of monomers with laterally bonded redox-active ferrocene moieties have been significantly improved.^{22–25} Oxidizing the ferrocene moieties as part of the polymer structure causes a dramatic increase in hydrophilicity, and thus a swelling due to the resulting polyelectrolyte effect could be observed. Poly(2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate) brushes attached on organic nanoparticles have been under investigation, revealing a fast and efficient redox-mediated modulation of the shell thicknesses containing either ferrocene or ferrocenium units.²⁵ Vancso et al. took advantage of redox-switchable poly(ferrocenylsilane)s in composite colloidal crystal films²⁶ or for changing the permeability in polyelectrolyte multilayer capsules.²⁷ The hydrophobic to hydrophilic transition upon oxidation of poly(vinylferrocene)-based block copolymer nanocapsules was utilized to release a hydrophobic payload.²⁸ Recent investigations of the redox responsiveness of ferrocene-containing polymers unveiled that these materials can be

Received: April 5, 2013

Revised: May 16, 2013

Published: May 23, 2013

rapidly stimulated regarding their swelling behavior or the change of local polarity.

Catalysts for olefin–metathesis reactions often contaminate organic reaction products with undesirable catalyst metal, which is difficult to remove.²⁹ In order to facilitate this, new catalytic architectures, for instance surface-attached catalysts, have been designed. Major advantages of these structures are the convenient recovery (and recycling) of the supported catalysts. A plethora of methodologies for immobilizing ruthenium-based complexes have been reported.^{30–35} Notable are “linker-free” approaches for noncovalent deposition on silica.^{36,37} The first ruthenium-based catalyst for ring-opening metathesis polymerization (ROMP) surface-attached on cross-linked polystyrene (PS) spheres was reported by Grubbs et al.³⁸ Grubbs et al. reported the immobilization of Grubbs second as well as Grubbs–Hoveyda second generation type catalysts on silica gel via triethoxysilyl-functionalized NHC ligands.^{35,39,40} Very recently, Pleixats et al. reported the synthesis and sol–gel immobilization of a bis-silylated Grubbs–Hoveyda complex for RCM reactions of various dienes leading to di-, tri-, and even sterically hindered tetra-substituted olefins.^{41–44}

Here we report a new method to initiate ROMP reactions with surface-modified silica nanoparticles, which have been functionalized by coimmobilization of redox-switchable poly(vinylferrocene)s (PVFc) and Grubbs second generation type catalysts. In this manner, the ROMP activity of a surface-attached Grubbs catalyst is modulated via redox reactions at the ferrocene-containing polymers. In this work, highly functional grafted nanoparticles are developed expanding the field of reversible redox-responsive ferrocene polymers attached on a surface for modulating the activity of immobilized Grubbs second generation type catalysts. To the best of our knowledge, such stimuli-responsive ferrocene polymers have not been applied for modulating catalysis. For herein described functional nanoparticles we additionally anticipate applications in catalyst supported ROMP for various monomers and RCM reactions as well as sensor and drug delivery applications.

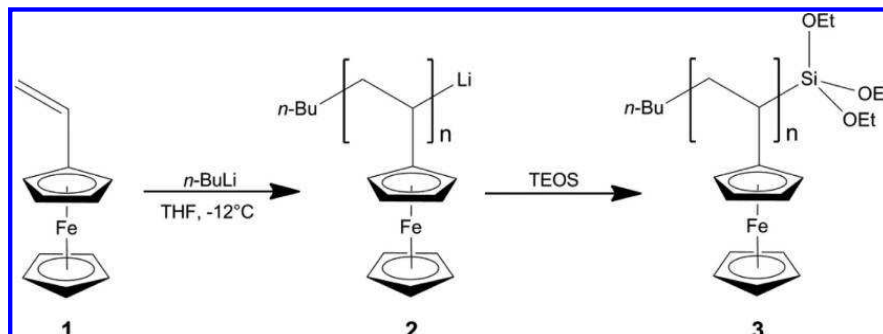
EXPERIMENTAL SECTION

Reagents. All solvents and reagents were purchased from Alfa Aesar, Sigma-Aldrich, Fisher Scientific, ABCR and Merck and used as received unless otherwise stated. Tetrahydrofuran (THF) and toluene were distilled from sodium/benzophenone under reduced pressure (cryo-transfer) prior to the addition of 1,1-diphenylethylene and *n*-butyllithium (*n*-BuLi) followed by a second cryo-transfer. Methylene chloride, diethyl ether, and ethanol were stirred over molecular sieves overnight, and degassed before use. Tetraethoxysilane (TEOS) and triethylamine were purified by 2-fold distillation over calcium hydride (CaH₂). Vinylferrocene was synthesized and purified described elsewhere.²² Deuterated solvents were purchased from Deutero GmbH, Kastellaun, Germany. All syntheses were carried out under an atmosphere of nitrogen using Schlenk techniques or a glovebox equipped with a Coldwell apparatus. Acetylferrocenium tetrafluoroborate (AFc⁺) was prepared by oxidation of acetyl ferrocene as reported by Geiger et al.⁴⁵ 1,3-Dimesityl-4,5-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium chloride 4 (symmetrical imidazolium salt) and 1-mesityl-3-(3-(triethoxysilyl)propyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium chloride 5 (unsymmetrical imidazolium salt) were prepared as reported elsewhere.^{46,47} The synthesis and ¹H NMR spectrum of the allylic symmetrical imidazolium salt precursor of compound 4 are given in the Supporting Information (Scheme S1 and Figure S1).

Instrumentation. NMR spectra were recorded on a Bruker DRX 500 NMR or on a Bruker DRX 300 spectrometer working at 500 or 300 MHz (¹H NMR). NMR chemical shifts are referenced relative to

tetramethylsilane. Standard SEC was performed with THF as the mobile phase (flow rate 1 mL min^{−1}) on a SDV column set from PSS (SDV 1000, SDV 100000, SDV 1000000) at 30 °C. Calibration was carried out using PS standards (from Polymer Standard Service, Mainz). For the SEC-MALLS experiments, a system composed of a Waters 515 pump (Waters, Milford, CT), a TSP AS100 autosampler, a Waters column oven, a Waters 486 UV detector operating at 254 nm, a Waters 410 RI detector, and a DAWN DSP light scattering detector (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA) was used. For data acquisition and evaluation of the light-scattering experiments, Astra version 4.73 (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA) was used. The light-scattering instrument was calibrated using pure toluene, assuming a Rayleigh ratio of $9.78 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ at 690 nm. An injection volume of 118 μL , a sample concentration of $1\text{--}2 \text{ g L}^{-1}$, a column temperature of 35 °C, and a THF flow rate of 1 mL min^{-1} have been applied. SEC analysis was performed on a high-resolution column set from PSS (SDV 5 μm 106 Å, SDV 5 μm 105 Å, SDV 5 μm 1000 Å). MALDI-TOF mass spectroscopy experiments were performed on an Axima-TOF² spectrometer (Shimadzu Biotech, Manchester, UK) equipped with a nitrogen laser (337 nm). Data acquisition, evaluation, and generation of the spectra were performed with the software MALDI-MS Shimadzu Biotech Launchpad. Samples for MALDI-ToF mass spectrometry investigations were prepared by dissolving the polymer in dioxane ($c = 4 \text{ mg mL}^{-1}$). 15 μL of the solution and 15 μL of a matrix solution of 1,8,9-trihydroxyanthracene (dithranol) dissolved in dioxane (10 mg mL^{-1}) were mixed and placed on a steel target using the dried droplet method.^{48,49} TEM experiments were carried out on a Zeiss EM 10 electron microscope operating at 80 kV. All shown images were recorded with a slow-scan CCD camera obtained from TRS (Tröndle) in bright-field mode. Camera control was computer-aided using the ImageSP software from TRS. CV measurements were carried out on a multipotentiostat VMP2 (Princeton Applied Research) with a custom-made cell in dry methylene chloride with tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAHFP) as electrolyte (0.1 M) and ferrocene as standard under a nitrogen atmosphere. Ag/AgCl reference electrode and Pt counter electrodes were chosen and scan rates from 20 to 200 mV s^{−1} in a range of 0–1.0 V were applied. XPS studies were carried out on a PHI 5000 spectrometer with the monochromatic Al K α radiation ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$). The diameter of the X-ray beam spot was 200 μm . High-resolution photoelectron spectra were collected at a pass energy of $E_{\text{pass}} = 23.5 \text{ eV}$ and an electron escape angle of $\theta = 45^\circ$. To avoid any problems with the sample charging effect occurring for nonconductive samples, the charge neutralization was used during the XPS measurements. The binding energies were calibrated with respect to the Ag 3d_{5/2} photoelectron line and the Fermi level of a sputtered Ag foil. Measured photoelectron spectra were additionally referred to the C 1s photoelectron emission of the C–C bond ($E_{\text{bin}} = 284.5 \text{ eV}$). For XPS measurements dried particles were pressed in an indium foil. SEM and EDS measurements were carried out with a Philips XL30 FEG with an accelerating voltage of 20 kV. The samples were coated with 4 nm Pt/Pd. Small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements were performed using a pinhole SAXS system with a 2-D multiwire detector (Molecular Metrology). The X-ray beam from a Cu anode ($\lambda = 1.54 \text{ Å}$) passes an X-ray mirror and was then point-collimated by three pinholes. The detector was located at a distance of 150 cm from the sample holder to provide an accessible range of scattering vectors $q = 4\pi/\lambda \sin(2\theta)$ (2θ : scattering angle) from 0.008 to 0.25 Å^{-1} . The samples were filled into glass capillaries of 1.5 mm diameter (0.01 mm wall thickness) and kept in an evacuated sample chamber at room temperature. The two-dimensional scattering patterns were radially averaged, and the angular scale was calibrated using the reflection peaks of silver behenate to result in the intensity $I(q)$. Dynamic light scattering (DLS) experiments were carried out with a setup based on a He–Ne laser ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) as the light source. Polarization of the primary beam is defined by a Glan–Thomson prism. The scattered beam polarization is analyzed in vertical–vertical geometry. Scattered intensity was detected with an optical fiber coupled to two avalanche photodiodes. The intensity autocorrelation functions, calculated with ALV 5000 software for both photodiodes, were measured in steps of

Scheme 1. Anionic Polymerization of Vinylferrocene 1 and Termination with Tetraethoxysilane (TEOS) Leading to PVFc-TEOS 3 for Intended Surface Immobilization on Silica Nanoparticles



20°, usually in the angle range between $2\theta = 50^\circ$ and 130° . Measurement time for each angle was between 8 and 15 min. All measurements were performed at 20 °C using cylindrical cuvettes (Hellma) for the samples in a temperature-controlled index matching bath. Bare silica particles (0.006 wt %), polymer-grafted particles (0.008 wt %), and oxidized particles (0.01 wt %) were dissolved in tetrahydrofuran (THF) and stirred for 20 h at room temperature. After that time 2 h of sonication was applied by using a Hielscher UP50H operating at 30 kHz and 50 W equipped with a Hielscher MS1 titanium sonotrode.

Anionic Polymerization of Vinylferrocene 1 and End Functionalization with TEOS. In an ampule equipped with a stirring bar VFc (2.62 g, 12.4 mmol) is dissolved in dry THF (40 mL). The solution is cooled to -15°C followed by the addition of *n*-BuLi in hexane (0.818 mL, 1.6 M, 1.31 mmol). After stirring the solution for 16 h at -15°C by using the Coldwell apparatus, 4 mL of the solution as aliquot is taken out of the ampule and treated with 0.1 mL of MeOH. The aliquot is poured into a 10-fold excess of methanol for precipitation of the PVFc precursor. The polymer is filtered, washed with methanol, and dried in vacuo. To the solution with living PVFc macroanions dry TEOS (1.24 g, 5.95 mmol, 4.54 equiv with respect to the living chain ends) is added during vigorous stirring, and the mixture is allowed to warm up to room temperature. After stirring for another 2.5 h at RT, the solution is poured into methanol (200 mL). The precipitated polymer is collected by filtration, washed with methanol, and dried in vacuo. Yield: 2.13 g (90%).

Preparation of Silica Nanoparticles. A mixture of ethanol (1.35 L), H_2O (3 mL), and ammonia (72 mL, 25 wt % in water) is stirred and heated to 40°C in a flask equipped with stirring bar. After 30 min a solution of TEOS (54 mL) in ethanol (75 mL) is added, and the mixture is stirred for further 16 h at 40°C , yielding the dispersion with silica content of 9.51 g L^{-1} . The silica particles have an average diameter of 48 nm as determined by TEM by taking the mean for 200 particles.

Immobilization of Symmetrical Imidazolium Salt 4 or Unsymmetrical Imidazolium Salt 5 on the Surface of Silica Nanoparticles. The above-prepared silica particle dispersion is evaporated, and particles are dried for 24 h at 50°C in vacuo. Silica particles (200 mg) are redispersed in dry THF (100 mL) under an argon atmosphere. Symmetrical imidazolium salt 4 (134 mg, 0.178 mmol) or unsymmetrical imidazolium salt 5 (134 mg, 0.312 mmol) is dissolved in THF (100 mL) and added to the particle dispersion via cannula by vigorous stirring. The reaction mixture is refluxed for 48 h under an argon atmosphere. The dispersion is centrifuged, and sedimented particles are washed at least five times with neat THF. Centrifugation and redispersing is repeated with methanol and finally with diethyl ether until a colorless supernatant solution is obtained. The particles are dried in vacuo at 100°C for 24 h.

Immobilization of Grubbs Catalyst on the Surface of Silica Nanoparticles. For immobilization and conversion of Grubbs first generation catalysts leading to immobilized Grubbs second generation

type catalysts, functionalized particles (130 mg) with either the symmetrical or unsymmetrical imidazolium salts 4 or 5 are dispersed in neat toluene (6 mL) by vigorous stirring followed by treatment with potassium bis(trimethylsilyl)amide (KHMDs) (130 μL , solution in toluene $c = 0.7\text{ mol L}^{-1}$, 91 μmol) under an argon atmosphere. After 30 min stirring at room temperature Grubbs first generation catalyst (40 mg, 49 μmol) dissolved in neat toluene (3 mL) is added via cannula. After 16 h of stirring at room temperature the dispersion is centrifuged and washed for at least five times with neat toluene, and finally it is centrifuged in diethyl ether until a colorless supernatant solution appears.

Simultaneous Immobilization of PVFc-TEOS 3 and Imidazolium Salts 4 or 5 on the Surface of Silica Nanoparticles. Dried silica particles (666 mg) are dispersed in neat THF (100 mL). PVFc-TEOS 3 (100 mg) with an average molar mass of 1.91 kg mol^{-1} and imidazolium salt 4 (40 mg, 0.053 mmol) or imidazolium salt 5 (40 mg, 0.093 mmol) are dissolved in THF (2 mL) and added to the dispersion via syringe. The dispersion is refluxed for 48 h followed by cooling to room temperature. The dispersion is centrifuged and washed at least five times with neat THF and finally with diethyl ether until a colorless supernatant solution is obtained. The particles are dried in vacuo at 100°C for 24 h. The particles (423 mg) are dispersed in neat toluene by applying ultrasonication for 5 min. KHMDs (423 μL , 0.7 M in toluene, 0.3 mmol) is added to the dispersion and stirred for 30 min at room temperature under an argon atmosphere. After that time, Grubbs first generation catalyst (128 mg, 156 μmol) is added, and the reaction is left to stir at room temperature for a further 16 h. Finally, particles are repeatedly centrifuged and washed with toluene, methylene chloride, and finally with diethyl ether for at least five times until a colorless supernatant solution can be obtained. Drying of the particles is done for 24 h in vacuo.

Oxidation of Surface-Attached PVFc on Silica Nanoparticles. Functionalized silica nanoparticles (20 mg) are dispersed in dry methylene chloride (4 mL) by vigorous stirring. FeCl_3 (10 mg, 0.06 mmol), nitrosyl tetrafluoroborate (NOBF_4) (10 mg, 0.09 mmol), or acetylferrocenium tetrafluoroborate (AFc^+) (10 mg, 0.03 mmol) is added. After stirring for 16 h the solvent is removed in vacuo.

Ring-Opening Metathesis Polymerization of Norbornene with Surface-Attached Grubbs Catalysts. Silica nanoparticles (20 mg) with surface-attached PVFc and Grubbs second generation type catalyst or with catalyst grafted particles are dispersed in methylene chloride (1 mL) by applying ultrasonication. Norbornene (56 mg, 0.6 mmol) is dissolved in methylene chloride (1 mL) in a Schlenk flask and added to the dispersion via cannula. After 1 h stirring at room temperature, the dispersion is poured into a mixture of MeOH:EVE (3 mL, 1:1 vol %).⁵⁰ The polymer is filtered, dried in vacuo, and analyzed using SEC.

In Situ Reduction of Surface-Attached Poly(vinylferrocenium) for ROMP of Norbornene. Under inert conditions PVFc- and Grubbs second generation type catalyst-grafted particles (20 mg) are dispersed in methylene chloride (1 mL) by

vigorous stirring in a Schlenk flask. Norbornene monomer (56 mg, 0.6 mmol) is added. Samples are taken after 10 min, 30 min, and 1 h and poured into a mixture consisting of ethyl vinyl ether:methanol (EVE:MeOH, 10 mL, 1:1 vol %). L-Ascorbic acid (15 mg, 318 μmol) is added to the reaction mixture, initiating the polymerization immediately. After 1 h the reaction is quenched by pouring the reaction mixture into EVE:MeOH (100 mL, 1:1 vol %). The polymer is filtered, dried in vacuo, and analyzed using SEC.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis of PVFc-TEOS and Characterization. Polyvinylferrocene (PVFc) was prepared via anionic polymerization leading to narrowly distributed molar masses following previously published protocols.²² For the intended redox-stimulated catalytic activity of surface-attached Grubbs catalysts, PVFc with low molar masses were used (with an average molar mass of $\sim 2 \text{ kg mol}^{-1}$). In this case, higher grafting densities can be obtained compared to PVFc-TEOS samples with an average molar mass of 18.7 kg mol^{-1} which were also tested for catalysis modulation. But in this case, a decreased accessibility of the functional end groups for the intended grafting-onto reaction can be assumed. For functionalization of PVFc with a suitable linker moiety for the immobilization on silica nanoparticles, active PVFc chains were treated with an excess of tetraethoxysilane (TEOS) (5 equiv with respect to the amount of initiator) after the anionic polymerization of vinylferrocene monomer (Scheme 1).

After precipitation and work-up of resulting polymers, end-functionalized PVFc and an aliquot of the precursor polymer were characterized using ^1H NMR spectroscopy, MALDI-ToF mass spectrometry, standard SEC, and SEC-MALLS measurements. ^1H NMR spectroscopy was not useful to obtain reliable results neither for a confirmation nor quantification of the end-functionalization reaction with TEOS due to the observed broad and unstructured absorptions caused by PVFc (Supporting Information Figure S2).²² Very weak dynamics of PVFc chains were also evidenced by using Mössbauer spectroscopy, which revealed that laterally ferrocene groups exhibit significant hindered rotations around the polymer backbone.⁵¹

Successful functionalization of PVFc with TEOS (Scheme 1) was demonstrated by comparing SEC traces for PVFc precursor (Figure 1, black line) and end-functionalized PVFc after treatment with TEOS (Figure 1, red line), revealing a slight shift in molar mass for the functionalized PVFc sample. MALDI-ToF mass spectrometry confirmed the successful end functionalization of PVFc with TEOS. An exemplary MALDI-ToF mass spectrum is given in Figure 2, revealing three different distinct mass series with peak distances of 2122 g mol^{-1} which correspond to the mass of vinylferrocene monomer. The most intensive series could be assigned to PVFc- $\text{Si}(\text{OEt})_3$ (PVFc-TEOS3), while the second series with an intensity of $\sim 20\%$ was shifted to 15 g mol^{-1} to lower molar masses. This second series belongs to PVFc- $\text{Si}(\text{OEt})_2(\text{OME})$ caused by the precipitation of PVFc-TEOS 3 in methanol. Additional, a weak series of PVFc-H could be observed. Taking these series into account, an efficiency of $\sim 94\%$ for the functionalization reaction could be determined.

Immobilization of PVFc and Grubbs Catalyst on Silica Nanoparticles. Triethoxysilane-functionalized imidazolium salts 4 and 5 were synthesized in order to allow the immobilization of Grubbs second generation type catalyst by ligand exchange of Grubbs first generation type catalyst. The obtained silica nanoparticles, dispersed in a solvent mixture

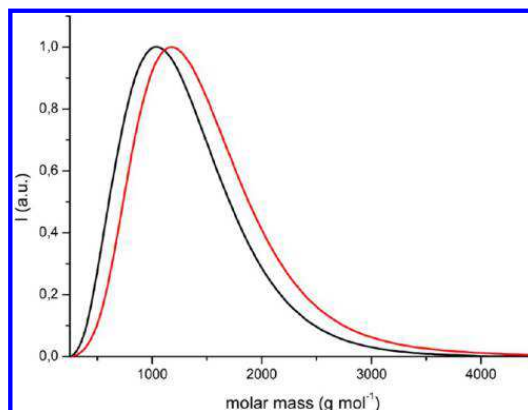


Figure 1. Molar mass distributions obtained by SEC measurements vs PS standards obtained for PVFc-H precursor (black line) and for PVFc-TEOS 3 (red line).

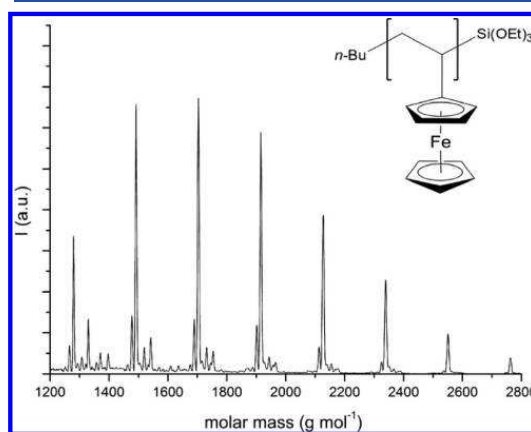
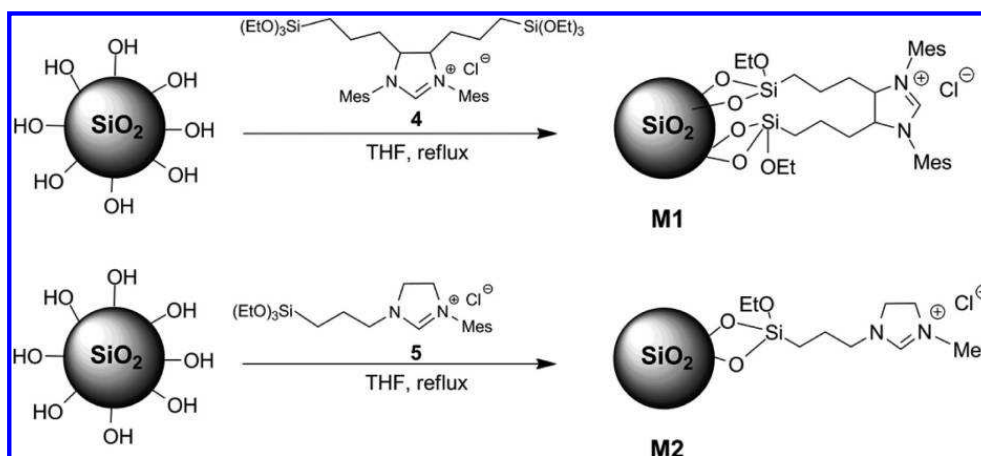


Figure 2. MALDI-ToF mass spectrum of PVFc-TEOS 3 after end-functionalization reaction of PVFc with tetraethoxysilane (TEOS).

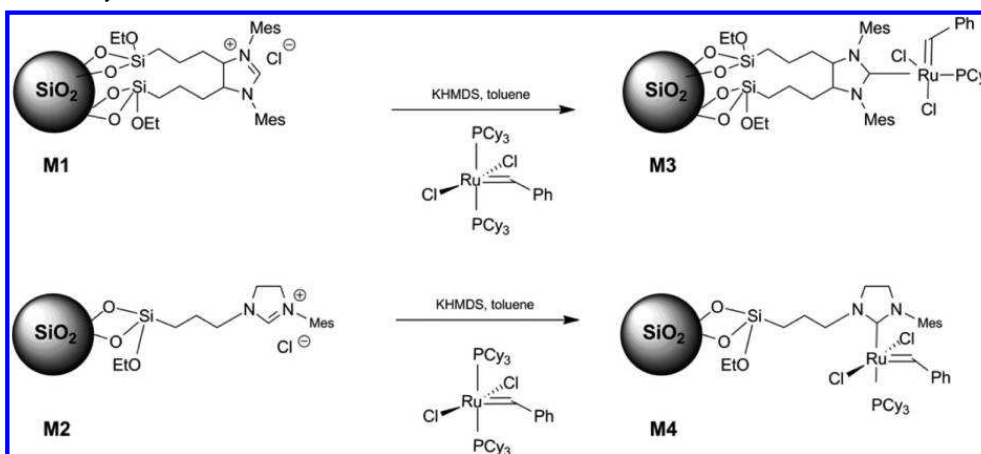
consisting of ethanol, ammonia, and water (94:5:1 vol %), were treated with the TEOS-functionalized imidazolium salts 4 and 5. Alternatively, particles were dried and redispersed as described in the following. The symmetrical and unsymmetrical triethoxysilane-functionalized imidazolium salts 4⁴¹ and 5 have been immobilized by taking advantage of reactive silanol moieties on the silica surface as illustrated in Scheme 2 leading to functionalized particles M1 and M2, respectively.^{52–54} The symmetrical imidazolium salt 4 can bind via two triethoxysilane moieties to the surface of the particle.

The most crucial point during the functionalization and purification steps is the stability of the silica nanoparticle dispersion. The complete removal of residual ammonia is important since it can lead to catalyst decomposition. In first attempts, imidazolium salts were directly added to the silica dispersion containing ethanol, ammonia, and water, and the dispersion was refluxed for 48 h followed by centrifugation and drying of the particles. However, residual ammonia was still present, causing problems with respect to stability of Grubbs catalysts during posterior immobilization reactions. Thus, the silica particle dispersion was evaporated, and the nanoparticles

Scheme 2. Immobilization of Symmetrical and Unsymmetrical Imidazolinium Salts 4 and 5 Leading to Functionalized Particles M1 and M2



Scheme 3. Conversion of the Immobilized Imidazolinium Salts Attached on the Surface of Silica Nanoparticles M1 and M2 Leading to the Immobilized Grubbs Second Generation Type Catalyst Particles M3 and M4 after Addition of Grubbs First Generation Catalyst

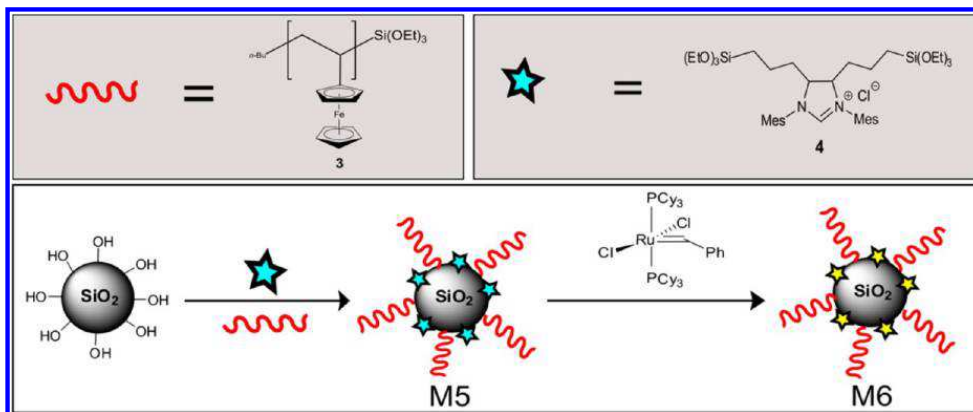


were dried for 24 h at 50 °C in *vacuo*. Higher temperatures were not used since the nanoparticles tend to agglomerate, which prevents the redispersion of the particles. Following the low-temperature functionalization reactions, the dried particles could be redispersed in neat THF by vigorous stirring for further treatment with the imidazolinium salts 4 and 5 at 60 °C. Notably, once the particles were functionalized with an organic shell (PVFc or NHC ligands) they can be dried at a higher temperature (up to 100 °C) and redispersed without significant agglomeration. Secondary nucleation reactions caused by TEOS-functionalized imidazolinium salts or PVFc-TEOS were not observed. Modified particles M1 and M2 were used for the reaction with Grubbs first generation catalyst to produce the final catalytically active Grubbs second generation type catalysts on the silica surface after deprotonating with potassium bis(trimethylsilyl)amide (KHMDS) following a procedure reported by Thieuleux *et al.* (Scheme 3).⁴⁴

Finally, the functionalized particles were repeatedly washed and centrifuged for at least five times in order to remove physisorbed material. The particles were dried for 24 h in *vacuo* prior to use in ROMP reactions of norbornene. To gain access to redox-responsive smart surfaces and catalytically active silica nanoparticles, a simultaneous immobilization of PVFc-TEOS 3 with an average molar mass of 1.9 kg mol⁻¹ and either unsymmetrical or symmetrical imidazolinium salts 4 or 5 on silica nanoparticles was carried out. The ratio for immobilized PVFc-TEOS 3 and ligand precursors 4 or 5 was chosen to be 1:1 with respect to the molar ratio of the TEOS functionalities. This procedure is given in Scheme 4 for imidazolinium salt 4.

Characterization of PVFc- and Grubbs Catalyst-Functionalized Silica Nanoparticles. Every step of the particle functionalization procedure was followed by characterizing corresponding aliquots by TEM, XPS, SAXS, and SEM/EDS measurements.

Scheme 4. Simultaneous Immobilization of PVFc- TEOS 3 (Red) and Symmetrical Imidazolium Salt 4 (Turquoise) on the Surface of Silica Nanoparticles in the First Step Followed by Conversion of M5 by Adding Grubbs First Generation To Obtain Grubbs Second Generation Catalyst (Yellow) in the Second Step



For TEM measurements, the particles were dispersed in neat THF with a concentration of $\sim 1 \text{ mg mL}^{-1}$ applying the drop-casting method on carbon-coated copper grids followed by drying of the prepared grids in vacuo. TEM images revealed an average particle diameter of $\sim 48 \text{ nm}$ and proved that monodisperse silica nanoparticles have been obtained. The particle polydispersity was calculated out of TEM images to be 1.01 (for 200 particles). In the case of purified imidazolium salt-grafted silica nanoparticles (Figure 3, middle left), images clearly showed newly formed shells which tended to form films during the sample drying process.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were carried out to study the chemical composition of the particles, exceptionally the presence of iron and ruthenium in the particles' exterior. As the amount of ferrocene moieties in the shell was rather low, the photoelectron emissions contributed from iron were found to be very weak (see the XPS survey spectrum measured at $E_{\text{pas}} = 187.85 \text{ eV}$ plotted in Figure S3). The binding energy of Fe 2p_{3/2} photoelectron emission at 707.3 eV corresponded to iron in the ferrocene motif.^{55,56} Because of the presence of ferrocene-containing polymer as part of the functional shell, these nanoparticles were supposed to be useful as redox-responsive materials for intended catalytic activity modulation. Unfortunately, the characteristic signal for ruthenium⁵⁷ overlapped with the C 1s area, and no evidence for the presence of ruthenium in the functional core/shell particles could be provided by XPS measurements.

Secondary electron microscopy (SEM) combined with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) of the novel core/shell particles before and after immobilization of the redox-responsive polymer and the Grubbs catalyst (Figure 4) was carried out to quantify the amount of surface-attached species. EDS graphs are given in the Supporting Information as Figure S4, and results are summarized in Table 1. There, the elemental weight percentage as well as the percentage number of atoms of all investigated samples is given. First of all, SEM measurements of bare silica particles were done in order to differentiate them with the later on modified particles. The shape of bare silica particles was not clearly obvious, and only a rough surface could be obtained due to the size of the particles and the apparatus resolution (Figure 4, top left). EDS studies

revealed two element peaks for the bare particles: silicon and oxygen (Figure S4, right). PVFc-functionalized silica nanoparticles (Figure 4, top right) as well as particles M3 with surface-attached active Grubbs second generation type catalyst (Figure 4, bottom left) were characterized by SEM, revealing spherical structures. EDS measurements indicated that an immobilization of PVFc-TEOS 3 as well as the Grubbs catalyst was successful due to the presence of weak, but distinct, signals for iron in the first, and ruthenium and carbon respectively in the latter case (Figure S4).

SEM/EDS measurements were carried out for the modified particles M6 whose shell consisted of immobilized PVFc and Grubbs second generation type catalyst (Figure 4, bottom right). In comparison with material M3, iron could be found by using EDS measurements which supported the successful immobilization both of redox-responsive polymer and the Grubbs catalyst on the silica particle surface. The content of iron for sample M6 was found to be rather low although the molar ratios of triethoxysilane moieties were calculated to be 1:1. This fact can be explained by the larger mobility of the imidazolium salts compared to PVFc-TEOS 3. The latter is a rather stiff and inflexible polymer which is also evidenced by its high glass transition temperature and poor solubility in THF or methylene chloride.²² In concurrence with the grafting onto approach of imidazolium salts used, the immobilization of functionalized PVFc chains was therefore expected to be more hindered.

Bare silica particles were compared with PVFc-grafted particles by means of SAXS. The bare as well as the grafted particles were dispersed in neat THF with concentrations of about 2 mg mL^{-1} . Figure 5 shows the scattering patterns of the bare silica particles and the silica nanoparticles grafted with PVFc. The intensity of the bare particles showed the typical scattering behavior of spherical particles. At large q we found Porod scattering with an exponent 4 typical for a smooth surface of particles (for comparison we showed a q^{-4} line in the figure). The solid line through the data of the bare particles is a fit according to a polydisperse spherical form factor.⁵⁸ Radial polydispersity has been modeled using a Schultz-Zimm distribution.⁵⁹ From the fit we obtained a radial polydispersity of 16% and a mean radius of 19.9 nm. Because of cluster

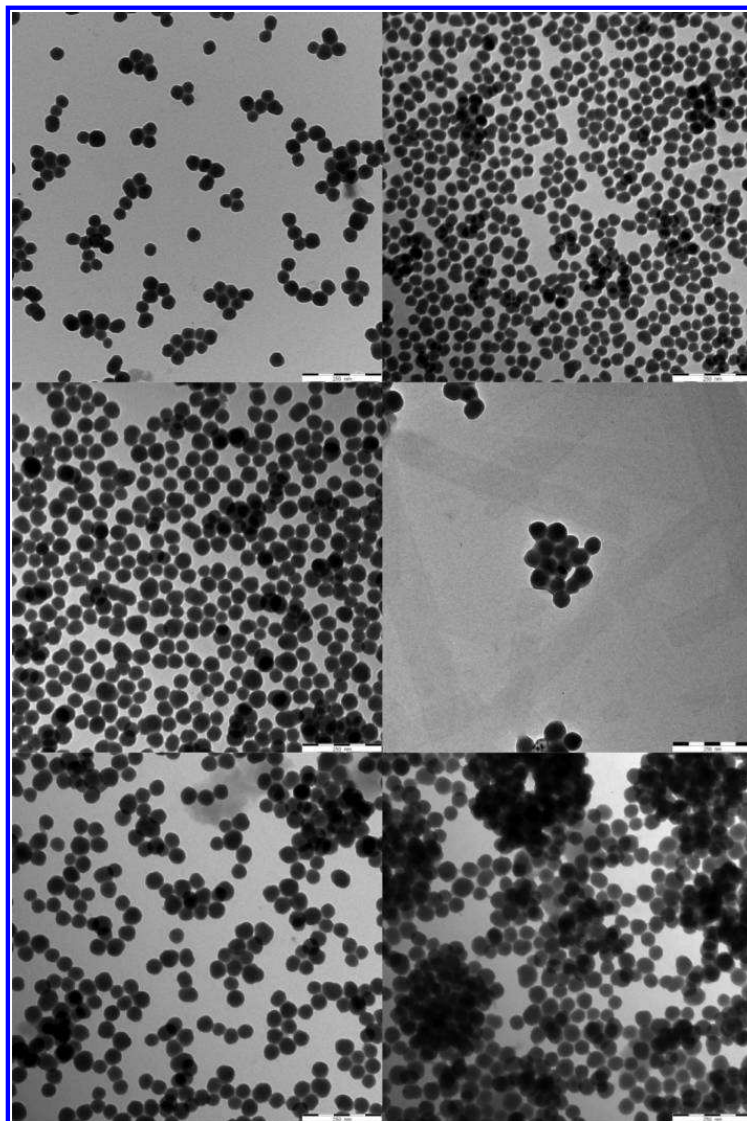


Figure 3. Top: TEM images of bare silica particles (left) and PVFc-grafted silica particles (right). Middle: TEM images of imidazolium salt 4-grafted silica (left) and Grubbs second generation type catalyst-grafted particles (right). Bottom: PVFc- and imidazolium salt 4-grafted particles (left) and Grubbs second generation type catalyst converted particles (right). The scale bars correspond to 250 nm.

scattering, the fit deviated from the data at low q . The scattering from the grafted particles show a clearly different pattern. The interference shoulder is lost as a consequence of the now continuous transition of electron density from the silica core to the solvent. At intermediate and large q the power law changed from power $p = -4$ to a value of $p = -2.06 \pm 0.15$, providing clear evidence of a polymer corona around the silica particles. Fits through the data points obtained for grafted silica particles in Figure 5 (broken lines) are simply power laws fitted to the high q region. The lowest scattering pattern shown in Figure 5 is that of PVFc grafted silica particles oxidized by NOBF_4 (see above). The qualitative power law behavior at large q is

preserved after oxidizing the PVFc chains ($p = -2.03 \pm 0.08$). As scattering in this q range is dominated by the polymer corona, we found no significant change of its structure. However, at low q the intensity is reduced for the case of oxidized PVFc on the particles. This is due to the incorporation of the BF_4^- units into the polymer corona. As a consequence, the electron density contrast between silica and PVFc corona is decreased. Moreover, the X-ray absorption is strongly increased, which is also reflected by the low scattering intensity remaining.

To sum up the characterization of PVFc- and Grubbs catalyst-grafted silica nanoparticles, XPS and SAXS measure-

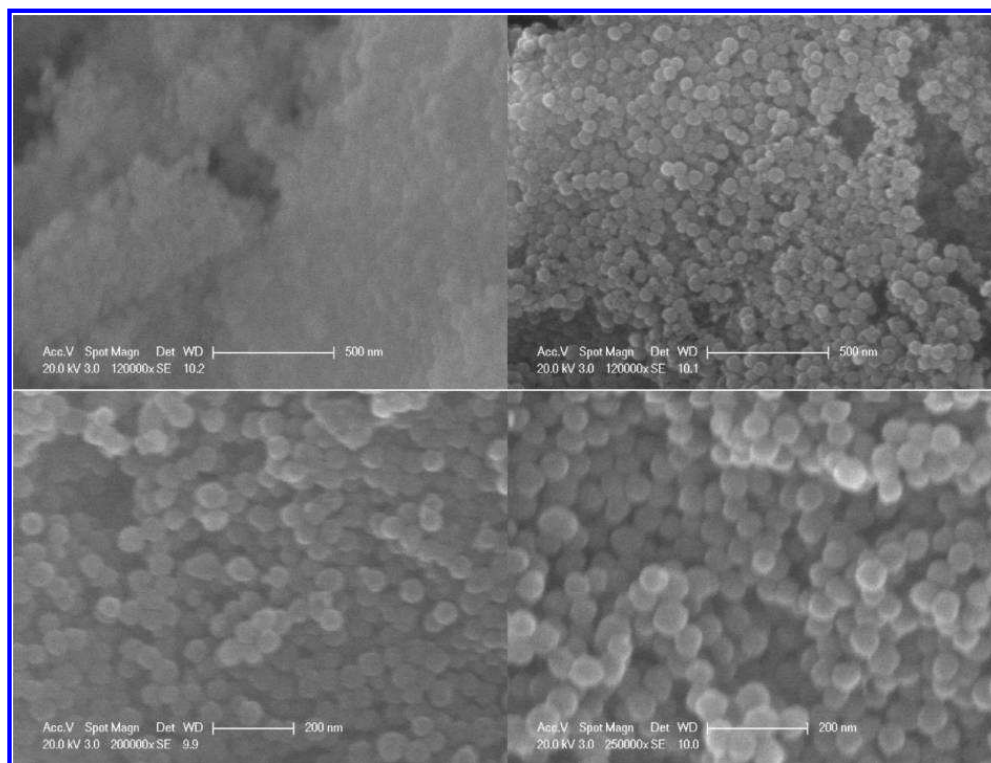


Figure 4. SEM images of bare SiO_2 nanoparticles (top, left), PVFc-grafted silica nanoparticles (top, right), silica particles M3 modified with Grubbs second generation type catalyst (bottom, left), and silica particles M6 grafted both with PVFc and Grubbs second generation type catalyst (bottom, right). The scale bar corresponds to 500 nm (top) and 200 nm (bottom).

Table 1. Summary of EDS Results for Modified Silica Nanoparticles; Elemental Weight Percentage as Well as the Percentage Number of Atoms of All Investigated Samples Is Given

element	M3 (SiO_2 + Grubbs 2nd cat.)		M5 (SiO_2 + PVFc + sym NHC*HCl 4)		M6 (SiO_2 + Grubbs 2nd cat. + PVFc)	
	wt %	at. %	wt %	at. %	wt %	at. %
C	19.13	29.70	13.10	20.18	13.74	21.73
O	37.12	43.26	45.81	52.99	40.50	48.08
Si	39.54	26.26	40.04	26.39	43.83	29.64
Cl			0.48	0.25		
Ru	4.21	0.78			0.73	0.14
Fe			0.57	0.19	1.20	0.41

ments furnished proof of the presence of ferrocene moieties on the particle surface, while SEM/EDS measurements proved the presence of both iron and ruthenium.

Redox Responsiveness of Functionalized Silica Nanoparticles. For investigations of the redox responsiveness of surface-attached PVFc on silica nanoparticles, two different methods were chosen. Functionalized particles were treated with suitable chemical oxidation reagents which do not deactivate the surface-attached Grubbs second generation type catalysts. Additionally, the particles were studied using cyclic voltammetry (CV). For chemical oxidation, modified

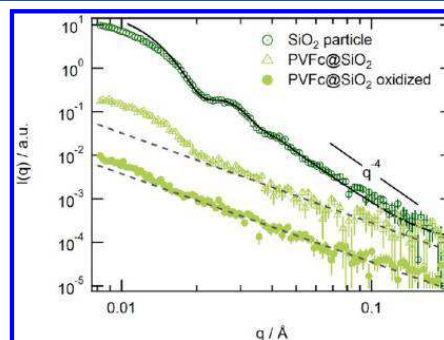


Figure 5. SAXS patterns of bare silica particles in THF (upper curve, open circles) and modified particles (lower curves, open triangles and filled circles). The solid line is a fit according to a spherical form factor and the broken lines fits of a power law q^{-p} to the PVFc coated particle scattering, respectively. The lowest curve is shifted vertically for clarity.

nanoparticles were dispersed in dry methylene chloride by vigorous stirring and either an excess of FeCl_3 , acetylferrocenium tetrafluoroborate (AFC^+) or nitrosyl tetrafluoroborate (NOBF_4) were added. After stirring the solution for 16 h, the solvent was removed in vacuo, and the particles were directly used for ROMP blank reactions. This protocol was additionally applied for catalyst only grafted particles to ensure that the

catalyst was still active in ROMP of norbornene and not decomposed during the oxidation of ferrocene. Oxidized PVFc⁺ could be easily reduced by adding an excess of L-ascorbic acid to the dispersion. In concentrated dispersions the change of oxidation levels could be followed by a color change from slight orange (Figure 6, right) to slight green (Figure 6, left) while oxidizing and back to orange after reduction with L-ascorbic acid (Figure 6).



Figure 6. Dispersions of bare silica nanoparticles (middle), PVFc-grafted silica nanoparticles (right), and oxidized PVFc⁺-grafted nanoparticles (left).

Notably, in chemical oxidation/reduction cycles no significant degradation of PVFc/PVFc⁺ could be observed, proving the good stability for PVFc as reported for other laterally bonded ferrocene-containing polymers.²⁵

Cyclic voltammetry studies of PVFc- and Grubbs catalyst-grafted nanoparticles were carried out. For a better comparison PVFc homopolymer and Grubbs second generation type catalyst were studied (Figure 7A) in solution (1:1 wt % mixture) under the same applied conditions regarding solvent and the electrolyte as for the intended CV measurements of the particles. The scan rate was chosen to be 100 mV s⁻¹. Previous cyclic voltammetry studies of Grubbs catalyst derivatives⁵⁰ in solution as well as the cyclic voltammograms of PVFc (given in the Supporting Information as Figure S5) revealed that the signals in a mixture of both components were close. CV measurements of particle dispersions were dominated by diffusion, leading to a significant broadening of the signals.²⁵ Hence, the particles were deposited on an indium tin oxide (ITO) slide, and measurements were carried out again. The scan rate was chosen to be 20, 50, 100, and 200 mV s⁻¹, and cyclic voltammograms are given as Figures 7B–E. Interestingly, studying the redox behavior of surface-attached catalyst and PVFc on the silica nanoparticle surface revealed an additional distinct oxidation signal. The scan rate was varied in the range of 20–200 mV s⁻¹, leading to a decrease of this distinct signal. As this additional peak only appeared in measurements when both redox-responsive species were attached on the particle surface, we assume an electrochemical communication between the ferrocenium and the oxidized ruthenium during the reductive half cycle. Although the electron exchange mechanism behind could not be clarified up to now, it is again a strong hint for the presence of both iron and ruthenium at the particle surface. However, for the intended modulation of the

catalytic activity, only the ferrocene moieties will be oxidized while in CV measurements both redox-active centers have been oxidized.

ROMP of Norbornene Monomer with Surface-Attached Catalysts and Modulation of the Catalytic Activity. For the surface-initiated ring-opening metathesis polymerization (SI-ROMP) of norbornene monomer, Grubbs second generation type catalyst-grafted silica nanoparticles (M3) and PVFc- and catalyst-grafted particles (M6) were used. In this study, PVFc with an average molar mass of 2 kg mol⁻¹ were used for catalysis modulation. The catalysis can also be switched off by using PVFc-grafted silica particles with higher molar masses of PVFc (18.7 kg mol⁻¹) after oxidation (not shown). To ensure the resistance of the catalyst against the oxidation reagents used, particles M3 were treated with a large excess of FeCl₃ or AFC⁺ (particle sample M8), and ROMP of norbornene was carried out. Additionally, redox-responsive polymer grafted particles were oxidized (M8) to study the influence of PVFc⁺ in catalytic ROMP of norbornene (Scheme 5). Observations during the reactions are summarized in Table 2. After 1 h reaction time, the polymers were cleaved from the particle surface and precipitated by adding a mixture of MeOH:EVE (1:1).⁵⁰ After filtration and drying in vacuo, the polymers were studied by using SEC (Table 2).

From Table 2 it can be concluded that only in the case of oxidized surface-attached ferrocene-containing polymers the ROMP reaction of norbornene was disrupted. As blank reaction to prove that surface-attached catalysts were not influenced by the oxidation reagent used, acetylferrocenium tetrafluoroborate, particle sample M3 was treated with a large excess of oxidation reagent and the ROMP reaction was carried out (M9). Sample M6 represented the PVFc and ruthenium Grubbs second generation catalyst modified particles. After 1 h, the reaction mixture became viscous, just like in the case of reaction with sample M3 (pure surface-attached catalyst) and sample M8 (PVFc and catalyst). Polydispersity indices for polynorbornene obtained were rather high (1.40–2.79) compared to data reported in the literature.^{61,62} This can be explained by the fact that accessible active catalytic sites were attached very close to the particle surface and norbornene monomer had to pass the surface-attached growing PNB chains. This is additionally an evidence for the immobilization of the catalytically active species. In Figure 8, TEM images of sample M6 after SI-ROMP of norbornene are given, showing newly formed polymer shells and hence furnishing proof for the successful SI-ROMP reaction.

To show that the redox-responsiveness of oxidized polyvinylferrocenium- and catalyst-grafted silica nanoparticles can be used for a reversible modulation of the catalytic activity for ROMP reaction of norbornene, oxidized particles were treated with norbornene monomer, and aliquots were taken after 10, 30, and 60 min. As the ferrocene moieties were in the oxidized state, no ROMP of norbornene took place, and hence no SEC traces for PNB could be obtained after work-up of the aliquots. Additionally, TEM images of these oxidized particles revealed no surface-attached PNB. After that reaction time, a solution of L-ascorbic acid in methylene chloride was added, and the reaction mixture became viscous after ~10 min. After 1 h the polymerization was quenched with EVE:MeOH (1:1 vol %),⁵⁰ and the precipitated polymer was isolated, dried, and characterized by using SEC. SEC results (Figure S6) revealed a high molar mass PNB ($M_n = 1.43 \times 10^6$, $M_w = 2.22 \times 10^6$, PDI = 1.55), evidencing that surface-attached oxidized polymers can

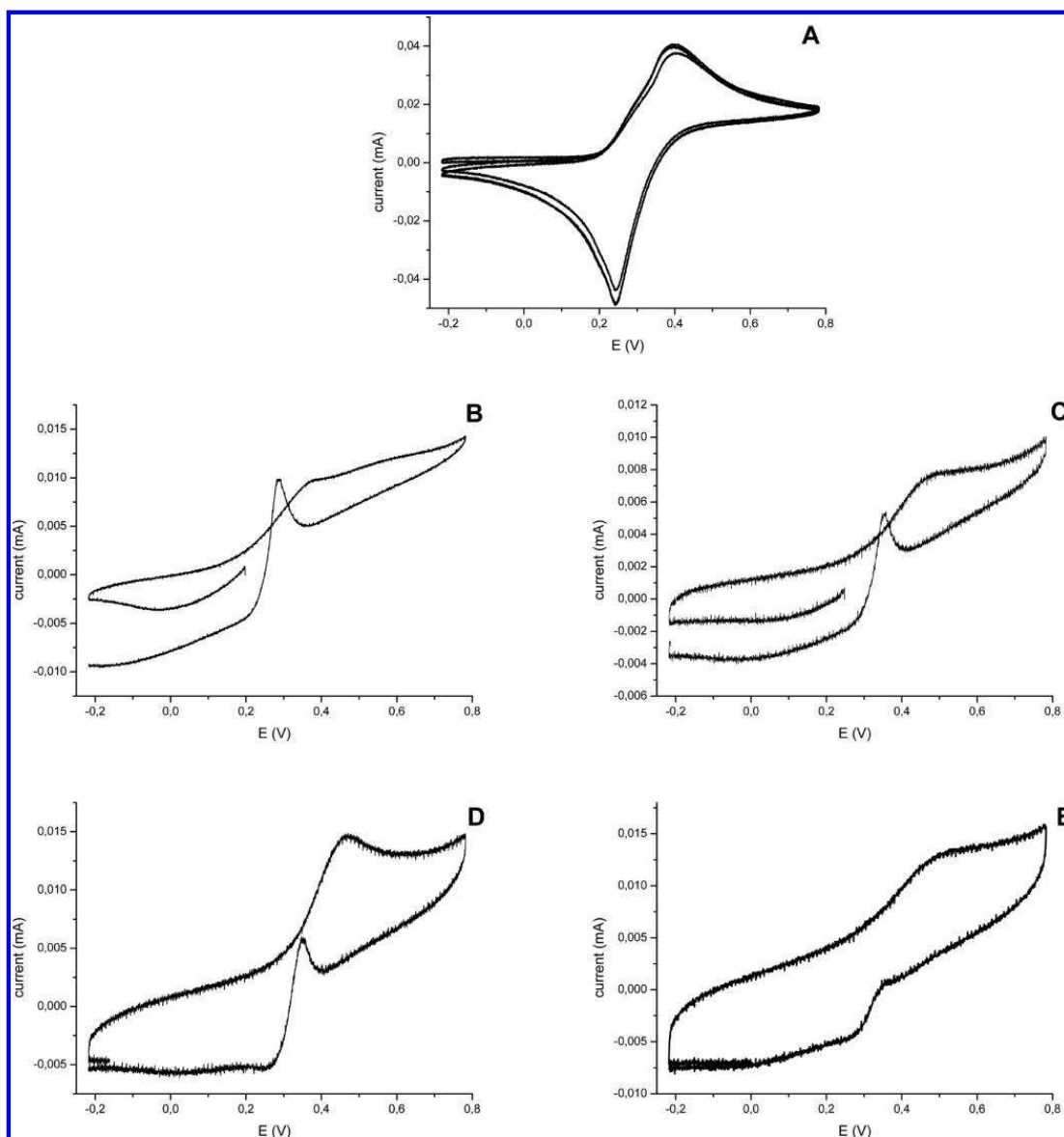
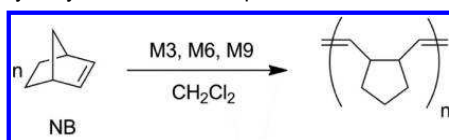


Figure 7. (A) Cyclic voltammogram of a 1:1 wt % mixture of Grubbs catalyst and PVFc in acetonitrile with a scan rate of 100 mV s^{-1} . (B–E) Cyclic voltammograms of PVFc and Grubbs catalyst modified silica nanoparticles with different scan rates (B: 20 mV s^{-1} ; C: 50 mV s^{-1} ; D: 100 mV s^{-1} ; E: 200 mV s^{-1}).

Scheme 5. ROMP of Norbornene (NB) Monomer with Catalytically Active Silica Nanoparticles



be used for an in situ reactivation of the Grubbs catalyst after reducing the oxidized ferrocene-containing polymers with L-ascorbic acid.

Previous studies of surface-attached ferrocene-containing polymers revealed a tremendous increase in the hydrodynamic shell diameter after oxidation.²⁵ Therefore, we assume a similar swelling behavior and change of the local polarity caused by surface-attached polyvinylferrocenium chains under applied conditions, hindering norbornene monomer to reach the catalytic active sites on the particle surface (Scheme 6). The

Table 2. Summary of the Results for the SI-ROMP of Norbornene with Functionalized Silica Nanoparticles^a

sample	observation	M_n (g mol ⁻¹)	M_w (g mol ⁻¹)	PDI
M3 (GII only)	viscous after 10 min	9480	26400	2.79
M6 (PVFc + GII)	viscous after 60 min	1.24×10^6	1.89×10^6	1.52
M8 (PVFc ⁺ + GII)	no increase in viscosity after 60 min			
M9 (GII + oxid)	viscous after 30 min	59800	84000	1.40

^aThe monomer concentration was set to be 0.6 mol L⁻¹ for norbornene monomer and 20 mg mL⁻¹ for modified silica particles for every reaction.

surface-attached catalyst is able to initiate the ROMP of norbornene, when immobilized PVFc is in the reduced state, while oxidized poly(vinylferrocenium) (PVFc⁺) disrupts the catalysis.

A strong hint for the proposed mechanism is given by dynamic light scattering (DLS) measurements of bare, PVFc-grafted, and oxidized PVFc-grafted silica particles. The measured intensity autocorrelation function $g_2(t, q) - 1$ is exemplarily given for the oxidized PVFc-grafted silica particles in Figure 9a. The correlation functions obtained for bare silica and PVFc-grafted particles are given in the Supporting Information as Figures S7 and S8. Fitting was done by using the well-established cumulant method.⁶³ In all cases the correlation functions were found to be close to exponential as seen by the observed polydispersities ranging from 1.6% to 3.1%. The correlation time τ is related to the translational diffusion coefficient D by $D = 1/(\tau q^2)$. The expected linear variation of $1/\tau$ with q^2 is very nicely fulfilled by our data. By using the Stokes-Einstein relation, a hydrodynamic radius $R_h = k_B T / 6\eta\pi D$ can be calculated, with k_B , T , and η as the Boltzmann constant, the absolute temperature, and the solvent viscosity, respectively. For the bare silica particles a hydro-

dynamic radius of 45 ± 1 nm could be determined, which is higher compared to the results obtained by SEM and TEM investigations similar to previously reported studies.⁶⁴ Although minor particle agglomeration seems to play a role especially for bare silica particles, a swelling behavior of the PVFc corona chains could be obtained after oxidation. After particle grafting with PVFc-TEOS an increase of 6 nm could be determined, while the oxidized particles revealed an increase of additional 10 nm of the hydrodynamic radius R_h .

CONCLUSION

Redox-responsive ferrocene-containing polymers attached on the surface of silica nanoparticles via a grafting onto approach have been used to modulate the catalytic activity of surface-attached Grubbs second generation type catalysts for the surface-initiated ring-opening metathesis polymerization (SI-ROMP) of norbornene monomer. A novel and efficient synthetic protocol for the end-functionalization reaction of living polyvinylferrocene (PVFc) chains by means of anionic polymerization has been developed to generate a triethoxysilyl functional end groups for silica nanoparticle surface modification with these stimuli-responsive polymers. End-functionalized polyvinylferrocenes were characterized by using ¹H NMR spectroscopy, SEC-MALLS, and MALDI-ToF mass spectroscopy measurements, revealing a functionalization efficiency of 94%. These polymers and two different triethoxysilane-modified imidazolium salts were used for a grafting onto reaction on the surface of silica nanoparticles with an average diameter of 48 nm. Surface-attached N-heterocyclic carbenes were used for the synthesis of immobilized Grubbs second generation type catalyst on the particle surface. Particles have been characterized by using TEM, SEM/EDS, XPS, SAXS, DLS, and cyclic voltammetry, furnishing proof of the successful immobilization of redox-responsive ferrocene-containing polymers and Grubbs catalyst. Polyvinylferrocene-grafted particles showed an impressive response after chemical oxidation, deactivating surface-attached Grubbs catalysts. Investigations of catalyst-only grafted particles revealed that the catalytic activity

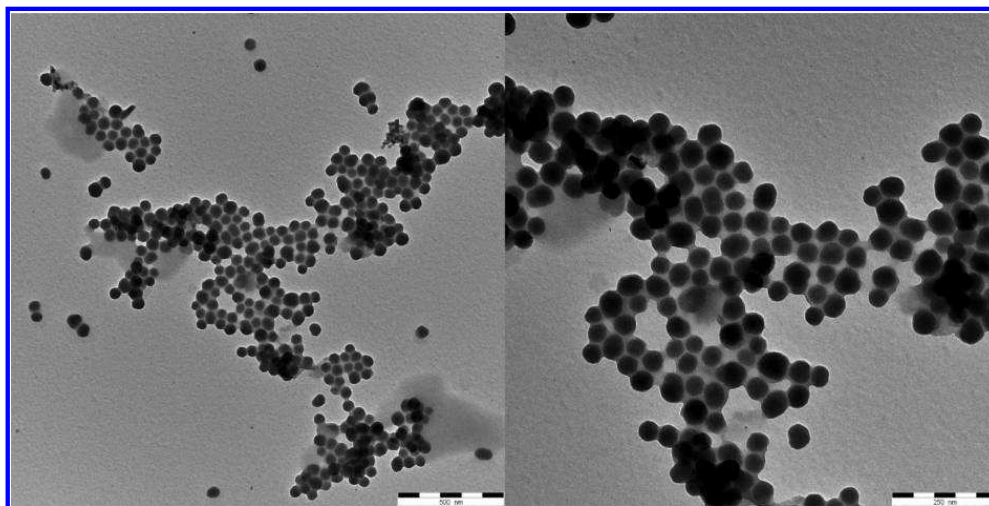


Figure 8. TEM images of particles M6 after the surface-initiated ROMP of norbornene monomer. The scale bar corresponds to 500 nm (left) and 250 nm (right).

Scheme 6. Proposed Mechanism for Reversible Catalyst Activity Modulation of Immobilized ROMP Catalysts by Redox-Responsive Ferrocene-Containing Polymers ($R = -(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$)

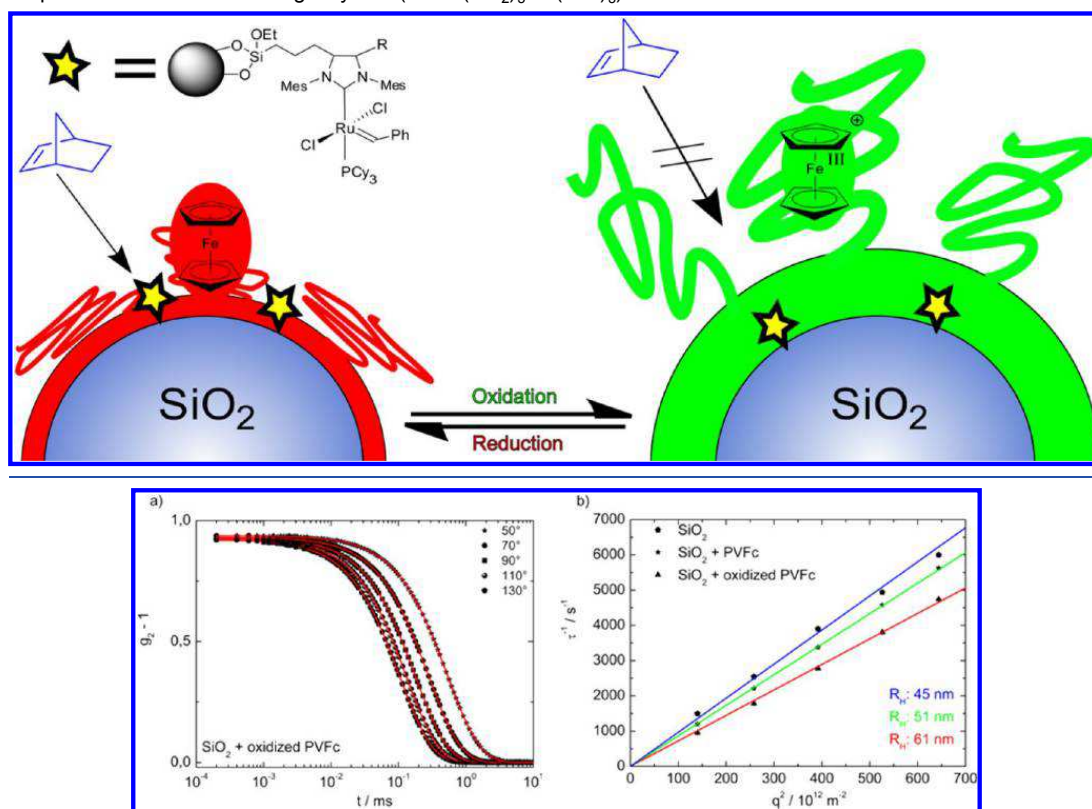


Figure 9. (a) Intensity autocorrelation functions $g_2(t, q) - 1$ for oxidized PVFc-grafted silica particles. Solid lines are fits with the cumulant method. (b) For dependency of inverse relaxation times on q^2 for determining the diffusion coefficients and hydrodynamic radii for the functionalized silica nanoparticles: bare (blue line), with PVFc-grafted (green line), and oxidized PVFc-grafted (red line) particles.

was not influenced by the oxidation reagents used. The catalytic activity for ROMP of norbornene could be modulated by the redox-responsive feature of the ferrocene-containing polymers. Notably, in situ reduction by adding L-ascorbic acid to a dispersion of prior oxidized, catalytically inactive nanoparticles led immediately to an initiation of the ROMP of norbornene. We appreciate that the herein described methodology for activity modulation of surface-attached reactive centers by using redox-responsive polymers can be expanded to various fields in catalysis, sensor applications, and drug delivery.

ASSOCIATED CONTENT

* Supporting Information

Additional data, reaction Scheme S1 for imidazolium salt 7, ^1H NMR spectrum of imidazolium salt 7 (Figure S1), ^1H NMR spectrum of PVFc-TEOS 3 (Figure S2), XPS spectra (Figure S3), EDS graphs (Figure S4), cyclic voltammogram of PVFc (Figure S5), molar mass distribution of poly(norbornene) after SI-ROMP (Figure S6), and intensity autocorrelation functions for bare silica particles (Figure S7) and PVFc-grafted silica particles (Figure S8). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: m.galle@mct.tu-darmstadt.de

Author Contributions

U.E. and J.M. contributed equally to this work.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Marion Trautmann, Dr. Matthias Wittmann, Julia Beer, and Karsten Rode for SEC and MALDI-ToF mass spectrometry measurements. We thank Dr. Gennady Cherkashin from Material Science Department Darmstadt for XPS measurements and kind discussion. We owe Prof. Rainer Winter from the University of Konstanz a debt of gratitude for kind discussion of the cyclic voltammetry results. We thank R. Pleixats and A. Monge-Marcat for advice with the synthesis of 4. The authors also thank the Landesoffensive zur Entwicklung Wissenschaftlich-ökonomischer Exzellenz (LOEWE Soft Control) for financial support of this work.

REFERENCES

- (1) Roy, D.; Cambre, J. N.; Sumerlin, B. S. *Prog. Polym. Sci.* 2010, 35, 278–301.
- (2) Brittain, W. J.; Minko, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2007, 45, 3505–3512.
- (3) Dukes, D.; Li, Y.; Lewis, S.; Benicewicz, B.; Schädler, L.; Kumar, S. K. *Macromolecules* 2010, 43, 1564–1570.
- (4) Barbey, R.; Lavanant, L.; Paripovic, D.; Schüwer, N.; Sugnaux, C.; Tugulu, S.; Klok, H.-A. *Chem. Rev.* 2009, 109, 5437–5527.
- (5) Ballauff, M. *Macromol. Chem. Phys.* 2003, 204, 220–234.
- (6) Ballauff, M.; Lu, Y. *Polymer* 2007, 48, 1815–1823.
- (7) Minko, S. *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.* 2006, 46, 397–420.
- (8) Yamamoto, S.; Pietrasik, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2008, 41, 7013–7020.
- (9) Tsarevsky, N. V.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 2005, 38, 3087–3092.
- (10) Lalana, E.; Tirelli, N. *Macromol. Chem. Phys.* 2013, 214, 143–158.
- (11) Patel, H.; Li, X.; Karan, H. I. *Biosens. Bioelectron.* 2003, 18, 1073–1076.
- (12) Nakahata, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Nat. Commun.* 2011, 2, 511.
- (13) Süßner, M.; Plenio, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005, 44, 6885–6888.
- (14) Plenio, H.; Aberle, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1998, 37, 1397–1399.
- (15) Plenio, H.; Aberle, C. *Chem. Eur. J.* 2001, 7, 4438–4446.
- (16) Abd-El-Aziz, A. S.; Manners, I. *Frontiers in Transition Metal-Containing Polymers*; Wiley-Interscience: Hoboken, NJ, 1997.
- (17) Manners, I. *Synthetic Metal-Containing Polymers*; VCH: Weinheim, Germany, 2004.
- (18) Whittell, G. R.; Manners, I. *Adv. Mater.* 2007, 19, 3439–3468.
- (19) Manners, I. *Can. J. Chem.* 1998, 76, 371–381.
- (20) Foucher, D. A.; Tang, B.-Z.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 6246–6248.
- (21) Bellas, V.; Rehahn, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007, 46, 5082–5104.
- (22) Gallei, M.; Klein, R.; Rehahn, M. *Macromolecules* 2010, 43, 1844–1854.
- (23) Gallei, M.; Schmidt, B. V. K. J.; Klein, R.; Rehahn, M. *Macromol. Rapid Commun.* 2009, 30, 1463–1469.
- (24) Gallei, M.; Tockner, S.; Klein, R.; Rehahn, M. *Macromol. Rapid Commun.* 2010, 31, 889–896.
- (25) Mazurek, M.; Gallei, M.; Li, J.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Rehahn, M. *Macromolecules* 2012, 45, 8970–8981.
- (26) Hempenius, M. A.; Cirmi, C.; Savio, F. L.; Song, J.; Vancso, G. J. *Macromol. Rapid Commun.* 2010, 31, 772–783.
- (27) Ma, Y.; Dong, W.-F.; Hempenius, M. A.; Mohwald, H.; Vancso, G. J. *Nat. Mater.* 2006, 5, 724–729.
- (28) Staff, R. H.; Gallei, M.; Mazurek, M.; Rehahn, M.; Berger, R.; Landfester, K.; Crespy, D. *ACS Nano* 2012, 6, 9042–9049.
- (29) Vougioukakakis, G. C. *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 8868–8880.
- (30) Lapinte, V.; Montebault, V.; Houdayer, A.; Fontaine, L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007, 276, 219–225.
- (31) Buchmeiser, M. R. *Adv. Polym. Sci.* 2006, 197, 137–171.
- (32) Buchmeiser, M. R. *Chem. Rev.* 2009, 109, 303–321.
- (33) Pawar, G. M.; Buchmeiser, M. R. *Adv. Synth. Catal.* 2010, 352, 917–928.
- (34) Anderson, E. B.; Buchmeiser, M. R. *ChemCatChem* 2012, 4, 30–44.
- (35) Schürer, S. C.; Gessler, S.; Buschmann, N.; Blechert, S. *Angew. Chem.* 2000, 112, 4062–4065.
- (36) Cabrera, J.; Padilla, R.; Bru, M.; Lindner, R.; Kageyama, T.; Wilckens, K.; Balof, S. L.; Schanz, H. J.; Dehn, R.; Teles, J. H.; Deuerlein, S.; Müller, K.; Rominger, F.; Limbach, M. *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 14717–14724.
- (37) Schädler, J. A.; Cabrera, J.; Padilla, R.; Fischer, C.; van der Schaaf, P. A.; Pretot, R.; Rominger, F.; Limbach, M. *ACS Catal.* 2011, 1, 872–876.
- (38) Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Organomet. Chem.* 1995, 497, 195–200.
- (39) Allen, D. P.; Wingerden, M. M. V.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* 2009, 11, 1261–1264.
- (40) Monge-Marquet, A.; Pleixats, R.; Cattoen, X.; Man, M. W. C. *Catal. Sci. Technol.* 2011, 1, 1544–1563.
- (41) Borja, G.; Pleixats, R.; Alibes, R.; Cattoen, X.; Man, M. W. C. *Molecules* 2010, 15, 5756–5767.
- (42) Monge-Marquet, A.; Pleixats, R.; Cattoen, X.; Man, M. W. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2012, 357, 59–66.
- (43) Staub, H.; Guillet-Nicolas, R.; Even, N.; Kayser, L.; Kleitz, F.; Fontaine, F. G. *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 4254–4265.
- (44) Karam, I.; Boudleg, M.; Camus, J. M.; Maish, T. K.; Alauzun, J.; Basset, J. M.; Coperet, C.; Corriu, R. J.; Jeanneau, E.; Mehdi, A.; Reye, C.; Veyre, L.; Thieuleux, C. *Chem. Eur. J.* 2009, 15, 11820–11823.
- (45) Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* 1996, 96, 877–910.
- (46) Köhler, K.; Weig, K. PCT EP2004/007779 WO 2005/016941 A1, 2004.
- (47) Straub, B.; Bessel, M.; Rominger, F. *Synthesis* 2010, 2010, 1459–1466.
- (48) Karas, M.; Hillenkamp, F. *Anal. Chem.* 1988, 60, 2299–2301.
- (49) Montaudo, G.; Samperi, F.; Montaudo, M. S. *Prog. Polym. Sci.* 2006, 31, 277–357.
- (50) Mingotaud, A.-F.; Reculusa, S.; Mingotaud, C.; Keller, P.; Sykes, C.; Duguet, E.; Ravaine, S. *J. Mater. Chem.* 2003, 13, 1920–1925.
- (51) Litterst, F. J.; Lerf, A.; Nuyken, O.; Alcala, H. *Hyperfine Interact.* 1982, 12, 317–328.
- (52) Kupiec, K.; Konieczek, P.; Namiesnik, J. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2009, 39, 60–69.
- (53) Dash, S.; Mishra, S.; Patel, S.; Mishra, B. K. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008, 140, 77–94.
- (54) Zhuravlev, L. T. *Colloids Surf., A* 2000, 173, 1–38.
- (55) Umana, M.; Rolison, D. R.; Nowak, R.; Daum, P.; Murray, R. W. *Surf. Sci.* 1980, 101, 295–309.
- (56) Han, L. M.; Rajeshwar, K.; Timmons, R. B. *Langmuir* 1997, 13, 5941–5950.
- (57) Bianchi, C. L.; Ragani, V.; Cattania, M. G. *Mater. Chem. Phys.* 1991, 29, 297–306.
- (58) Lindner, P.; Zemb, T. *Neutrons, X-Rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, 1st ed.; Elsevier: Amsterdam, 2002.
- (59) Blochowicz, T.; Gögelein, C.; Spehr, T.; Müller, M.; Stühn, B. *Phys. Rev. E* 2007, 76, 041505.
- (60) Leuthäuser, S.; Schmidts, V.; Thiele, C. M.; Plenio, H. *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 5465–5481.
- (61) Sugovc, C. *Macromol. Rapid Commun.* 2004, 25, 1283–1297.
- (62) Leitgeb, A.; Wappel, J.; Sugovc, C. *Polymer* 2010, 51, 2927–2946.
- (63) Bogaert, H.; Douglas, P.; Van der Meeren, P. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1992, 88, 3467–3474.
- (64) Zang, D.; Stocco, A.; Langevin, D.; Wei, B.; Binks, B. P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, 11, 9522–9529.

8.4 Redox-responsive Schaltung der Durchlässigkeit von Polymer-modifizierten mesoporösen Silica-Filmen

Die Steuerung des Transportes durch künstliche Poren und Kanäle ist für eine Vielzahl von Anwendungen im Bereich der Stofftrennung von Interesse.^[467–469] Ob so ein Transport gerichtet, begrenzt oder selektiv für bestimmte Substrate ist, ist von der Struktur und den funktionalen Gruppen auf der Nanometerebene abhängig.^[470]

In diesem Kapitel wird ein neuer Ansatz zur Steuerung des Transportes durch mesoporöse Silica-Membrane beschrieben. Die Redox-responsiven ferrocenhaltigen Polymere PVFc und PFcMA wurden unter Anwendung der in den Kapiteln 8.2 und 8.3 beschriebenen Techniken auf mesoporöse Siliciumdioxid-Membranen immobilisiert und anschließend hinsichtlich ihrer Permeabilität für Ionen untersucht. Für die beiden Immobilisierungstechniken wurden Unterschiede in der Polymerverteilung innerhalb der Membran beobachtet. Während für ein „grafting to“ von PVFc vor allem eine Immobilisierung an der Oberfläche der Membran festgestellt wurde, wird bei dem „grafting from“ von FcMA eine gleichmäßige Auskleidung der Porenwände beobachtet. Dies wirkt sich auch direkt auf den Ionentransport durch die Membran aus. Im ersten Fall wird eine hydrophobe Diffusionsbarriere auf der Membranoberfläche gebildet, diese ist aber nicht in der Lage etwaige attraktive elektrostatische Wechselwirkungen mit der Siliziumdioxid-Membran abzuschirmen. Im zweiten Fall wird durch die höhere Hydrophobizität und Füllung der Poren eine deutliche Abnahme der Ionenströme beobachtet. Weiterhin wurde der Einfluss der Oxidation der Ferrocen-Einheiten untersucht. Nach Oxidation wurde eine Zunahme des Flusses an Anionen beobachtet, während Kationen durch die repulsiven Wechselwirkungen mit den Ferrocenium-Kationen von der Membran ausgeschlossen werden.

Polymer-Modified Mesoporous Silica Thin Films for Redox-Mediated Selective Membrane Gating

Johannes Elbert, Fabio Krohm, Christian Rüttiger, Sandra Kienle, Haiko Didzoleit, Bizan N. Balzer, Thorsten Hugel, Bernd Stühn, Markus Gallei,* and Annette Brunsen*

Controlling structure and function to switch ionic transport through synthetic membranes is a major challenge in the fabrication of functional nanodevices. Here we describe the combination of mesoporous silica thin films as structural unit, functionalized with two different redox-responsive ferrocene-containing polymers, polyvinylferrocene (PVFc) and poly(2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate) (PFcMA), by using either a grafting to, or a grafting from approach. Both mesoporous film functionalization strategies are investigated in terms of polymer effect on ionic permselectivity. A significantly different ionic permselective behavior can be observed. This is attributed to different polymer location within the mesoporous film, depending on the functionalization strategies used. Additionally, the influence of chemical oxidation on the ionic permselective behavior is studied by cyclic voltammetry showing a redox-controlled membrane gating as function of polymer location and the pH value. This study is a first step of combining redox-responsive ferrocene-containing polymers and mesoporous membranes, and thus towards redox-controlled ionic transport through nanopores.

The idea to create nanostructured hybrid systems that can function in a similar way as biological ion channels and pores emerged in the last decade.^[8–14] So far, most explanations of ion conduction in synthetic pores have been based on the notion that an “open” and “closed” state of the channel exists, and that the transition between them results from physicochemical changes in the channel environment.^[15] For example, in the case of ligand-activated ion channel gating, a ligand binds to receptor domains in the channel, inducing conformational changes that lead to opening of the ion conducting pore.

The combination of mesoporous films as structural unit and surface grafted responsive polymers as functional unit, is a versatile approach towards membranes with responsive surface properties such as surface charge, and conse-

1. Introduction

Synthetic channels and transport control is of critical importance, for example, in separation and filtration application; and the use of hybrid mesoporous materials for such technological application is a broad and growing field.^[1–5] Observing nature, transport through pores, for example, through ion channels, can be selective, gated, and directed. Their highly sophisticated channel function, originates from the interplay of their elaborate structure and functional organization on nanometer scale.^[6,7]

quently an approach towards adjustable ionic permselectivity for example.^[16] With the correct choice of building blocks and self-assembly conditions, it is possible to produce nanostructured materials via sol-gel processes with precisely defined and tunable chemical functions incorporated into ordered mesostructured frameworks or postgrafted to the porewall after mesoporous film preparation and template removal.^[17] Consecutively, the incorporation of polymer brushes^[18–20] into the mesopores enables a precise control over the density of functional groups incorporated in the pores, as well as endows the mesoporous scaffold with built-in responses to chemical stimuli.^[21] Thereby, the functionalization strategy such as grafting to by covalent or electrostatic binding,^[22–24] or grafting from by using surface initiated polymerization protocols, might result in different functional density already on planar surfaces.^[18,25–27] For mesoporous films, possible local differences due to limited diffusion might occur additionally.^[8] The infiltration of polyelectrolytes into mesoporous silica, important for grafting to approaches, has been extensively explored by Caruso and collaborators, and subsequently exploited to build up mesoporous polymer-based spheres for delivery purposes.^[28–31]

Concerning grafting from strategies for mesoporous matrices, only few surface-initiated polymerization techniques, mainly free radical, or controlled atom transfer radical polymerization (ATRP) are frequently used for grafting from polymerization in mesopores.^[9,16,21,32,33] Although high grafting

J. Elbert, F. Krohm, C. Rüttiger, Dr. M. Gallei, Prof. A. Brunsen
Ernst-Berl Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
Technische Universität Darmstadt
Petersenstraße 22, D-64287, Darmstadt, Germany
E-mail: m.gallei@mc.tu-darmstadt.de; brunsen@cellulose.tu-darmstadt.de
S. Kienle, B. N. Balzer, Prof. T. Hugel
IMETUM and Physik-Department
Technische Universität München
Boltzmannstr. 11, D-85748, Garching, Germany
H. Didzoleit, Prof. B. Stühn
Institute of Condensed Matter Physics
Technische Universität Darmstadt
Hochschulstraße 8, D-64289, Darmstadt, Germany



DOI: 10.1002/adfm.201302304

densities allow access to stimuli-responsive polymer brushes for many important applications, the characterization of polymers obtained by this method is more challenging compared to the so-called grafting to approach.^[18,25] In the latter case, end functionalized polymers can be used for immobilization leading to comparably low grafting densities.^[34]

So far mainly polymers responsive to pH, or ionic strength for reversible change of surface properties, and thus ionic permselectivity, were investigated as internal trigger in mesoporous silica.^[9,21,35–37] A further development is to look for external stimuli such as light.^[8,38,39] Besides light as external trigger, applying a potential can result in a change of the oxidation levels maybe allowing similar switching rate.^[40–42] To the best of our knowledge, ferrocene-containing polymers with the intrinsic capability to be reversibly stimulated by redox reagents and potential have not been applied for ion-selective gating in mesoporous silica membranes. While oxidizing the ferrocene moieties (electro)chemically, the polymer chains undergo a remarkable transition from hydrophobic to hydrophilic accompanied by an induction of charge.^[40,43–46] The ferrocene oxidation/reduction cycles could be utilized for controlled release of organics from gels,^[47] for applications as composite colloidal crystal films,^[46] for responsive release of a dye from patchy nanocapsules,^[48] for catalysis modulation,^[49] or for switching surface wettability.^[50]

Here, we report the functionalization of an ordered mesoporous silica thin film with redox-responsive poly(2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate) (PFcMA) and end functionalized polyvinylferrocene (PVFc). Therefore, PFcMA is immobilized by using a surface-initiated ATRP protocol, while end functionalized PVFc obtainable via living anionic polymerization is grafted to the surface of mesoporous silica. Both methods and polymers are compared in terms of functionalization and ionic permselectivity and a clear influence of the functionalization strategy on ionic permselectivity was observed. Due to ferrocene units as integral parts of the polymer chain, the redox state, and thus the charge of the polymer is varied and the redox-responsive ionic permselectivity is investigated by using cyclic voltammetry with charged, redox-active probe molecules. Samples are characterized by a combination of surface analytical tools such as IR-spectroscopy, ellipsometry, X-ray reflectometry, atomic force microscopy, and cyclic voltammetry.

2. Results and Discussion

2.1. Mesoporous Silica and Polymer Modification

Mesoporous silica films were obtained via one-pot sol-gel synthesis and evaporation induced self assembly^[55,56] to silica and indium tin oxide (ITO) substrates using a sol containing tetraethoxysilane as the oxide precursor and nonionic block copolymer template Pluronic-F127 (for details see Experimental Section).^[57] This experimental protocol led to 150–300-nm-thick mesoporous silica films featuring accessible mesopores

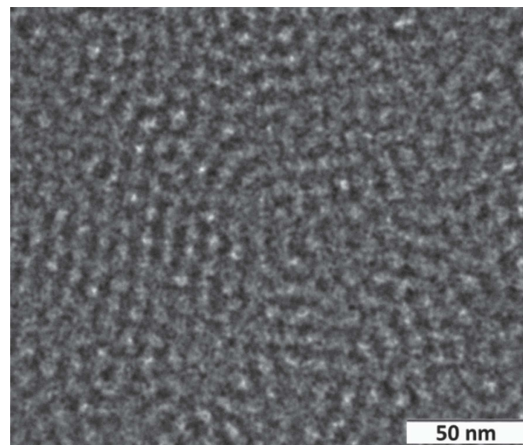


Figure 1. TEM image of a calcinated mesoporous silica film surface templated with Pluronic F127. The porous structure is clearly visible.

with a pore size in the range of 10 nm as derived from transmission electron microscopy (TEM) images (Figure 1).

This is in accordance with pore-ellipsometry of comparable films as published earlier.^[24] Due to film shrinking the mesoporous film consists of elliptical pores with necks smaller than the pore diameter.^[24] Film porosity was determined from ellipsometry data by using Bruggemann's effective medium approximation to be ≈45%. (Table 1).

Usually, for these systems porosity at 0% humidity is around 50%.^[24] Differences in the porosity can be explained by changes in the humidity during the ellipsometric measurement. The humidity during ellipsometric measurements was not controlled but all samples of one series were measured under the same conditions, and hence can be compared with each other. Increasing humidity might lead to increased water adsorption and consequently to an increase in refractive index. A higher refractive index results in a lower porosity in the Bruggemann effective medium approximation. Thus, the porosity values summarized in Table 1 are rather slightly underestimated compared to the real porosity as further discussed below. Here, the deviation from earlier measurements at 0% humidity is below 10% in terms of porosity.^[24]

The porosity and the presence of acid silanol groups at the silica walls, with a resulting pH-dependent charge, led to the development of negative surface charges on silica at pH > 3. This results, in general, into permselective properties of the mesoporous architecture, allowing selective transport or the

Table 1. Ellipsometry results for the mesoporous silica film, the initiator modified mesoporous silica film, and the PFcMA-containing mesoporous silica film, fitted with a one-layer model. Estimated porosity and pore filling based on the effective medium theory and refractive index values are summarized in the last column.

grafting from	refractive index	film thickness [nm]	pore filling
mesoporous silica	1.245	261	0% (porosity: 45%)
mesoporous silica + initiator	1.38	261	–
mesoporous silica + initiator + PFcMA	1.461	279	50%

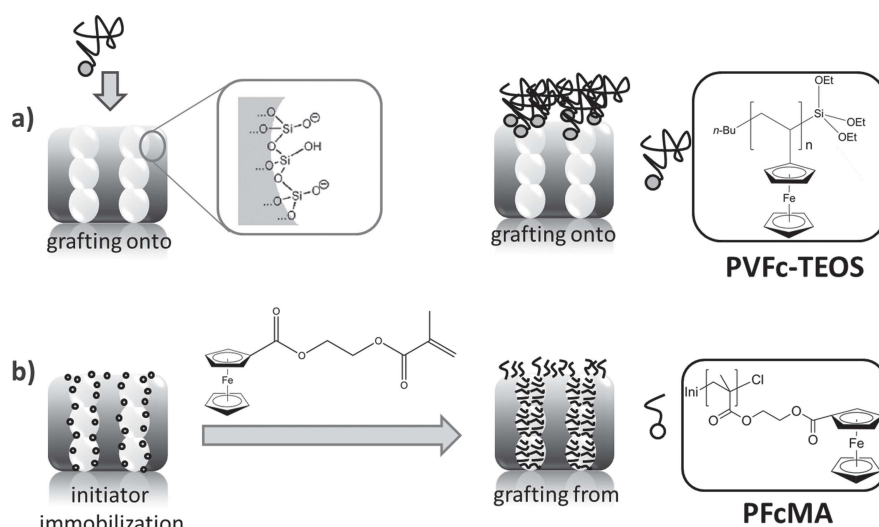


Figure 2. Overview on the mesoporous silica film functionalization strategies with redox responsive PVFc polymer by a) a grafting to approach and b) a grafting from approach of FcMA monomer by using SI-ATRP.

exclusion of ions.^[58,59] To manipulate the permselective and the chemical properties by using external redox stimuli, we immobilized redox-responsive polymers to the mesoporous silica membrane by using two synthetic approaches (Figure 2): firstly, a grafting to procedure by using a PVFc carrying a triethoxysilane end group with a molecular weight of 2700 g mol^{-1} (M_w) for the PVFc precursor^[49] was applied (Figure 2a). Secondly, we used a grafting from approach by using a surface initiated ATRP polymerization of FcMA monomer after immobilizing 3-(2-bromoisobutyrate)propyl trichlorosilane as initiator (Figure 2b). It has been previously reported that molar masses for surface-attached PFcMA and PFcMA chains obtained by ATRP in solution were in a comparable range.^[51] All SEC results for the samples used are compiled in Table 2.

The presence of polymer in the PFcMA-modified mesoporous samples was monitored by infrared spectroscopy (Figure 3) and corroborated by XRR.

Figure 3 displays the measured IR spectra before and after a grafting from modification of the mesoporous silica thin film with

PFcMA. The light grey empty circles shows a typical IR-spectrum of a pure mesoporous silica film, which displays the bands corresponding to the inorganic matrix: Si–OH and Si–O–Si stretching at ≈ 966 and $\approx 1070 \text{ cm}^{-1}$, respectively.^[60] After polymer immobilization on the thin mesoporous silica film (grey filled circles and black filled triangles), these bands remained the same but the additional bands at $\approx 1727 \text{ cm}^{-1}$ appeared. This signal was attributed to the presence of the C=O stretching of ester groups of the initiator (light grey empty circles) and the further signal increase to the PFcMA carbonyl group. A clear increase in the C=O ester vibrational signal at 1727 cm^{-1} is observed with prolonged polymerization time, as shown for a polymerization time of 12 min (grey filled circles) and 5 h (black triangles). Additionally,

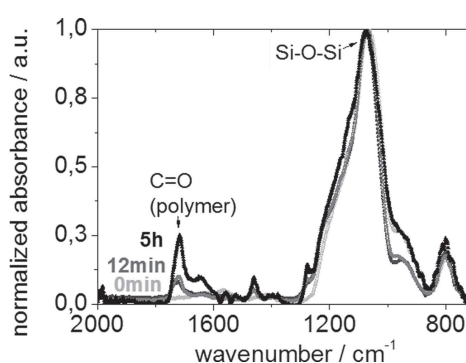


Figure 3. IR spectra of PFcMA-modified mesoporous silica thin films by using a grafting from protocol with increasing polymerization time of FcMA monomer. The unmodified mesoporous silica film (light grey empty circles) does not show a C=O signal at 1728 cm^{-1} , whereas the C=O signal increases from 12 min of polymerization (grey filled circles) to 5 h of polymerization (black filled triangles). Oxidation with FeCl_3 does not lead to a decrease in C=O signal (middle grey, for PFcMA sample after 12 min).

Table 2. Comparison of molar masses of surface-attached end functionalized poly(vinylferrocene) (PVFc) and poly(2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate) (PFcMA) samples which were used in this study.

Sample	$M_w^a)$ [g mol ⁻¹]	$M_w^b)$ [g mol ⁻¹]	Reaction Time SI-ATRP
PVFc ^{b,c)}	1300	2700	—
PFcMA-1 ^{d)}	4700	7500	12 min
PFcMA-2 ^{d)}	14 300	32 900	5 h

^{a)}Molecular weight obtained by SEC measurements vs PS standards; ^{b)}Molecular weight obtained by SEC-MALLS measurements, the refractive index increment dn/dc could be determined to 0.168 for PFcMA and 0.186 for PVFc; ^{c)}molar mass corresponds to PVFc precursor without TEOS functionality; ^{d)}Molar masses of PFcMA samples formed in solution ATRP.

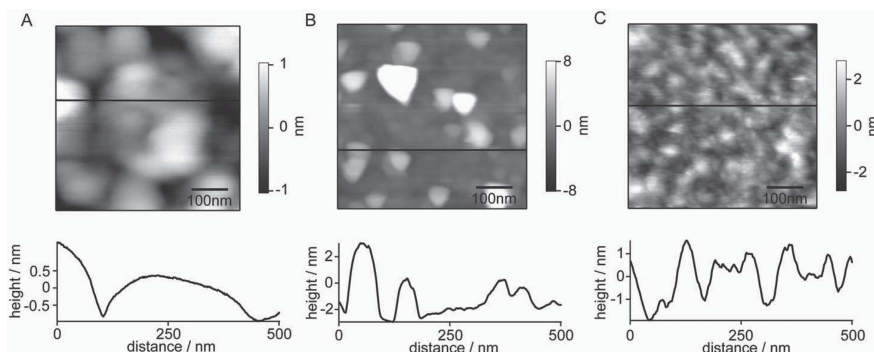


Figure 4. Characterization of the outer film surface by AFM after oxidation in aqueous KCl 100 mM to measure under identical conditions as compared to cyclic voltammetry. A) The mesoporous silica film as reference is shown in comparison to B) an oxidized PVFc-grafting to, and an C) oxidized PFcMA-grafting from-modified mesoporous silica thin film. The average values for the root mean square (RMS) roughness are shown in Figure S1, Supporting Information.

the signal for the 12 min sample ($M_w = 7\,500\text{ g mol}^{-1}$) was recorded again after oxidation of the corresponding PFcMA sample, revealing no significant change of the IR spectrum. This indicates the stability of the PFcMA-functionalized mesoporous silica film under applied oxidation conditions. The PVFc-grafted thin mesoporous silica films cannot clearly be analyzed by IR-spectroscopy. The PVFc polymer does not carry a clearly indicating IR-active functional group such as a C=O bond. Thus, only the alkyl C–H stretching signal between 2850 and 2960 cm^{-1} can be used as an indication (Supporting Information, Figure S2), as well indicating the presence of polymer after grafting to of PVFc. Further surface characterization after oxidation and cyclic voltammetry measurements was carried out by AFM imaging (Figure 4).

AFM imaging of the outer PVFc- (Figure 4B) and PFcMA-modified (Figure 4C) mesoporous surface in 100 mM KCl solution (identical conditions compared to cyclic voltammetry experiments discussed below) indicated a polymer modification, based on the increase in roughness between the unmodified reference mesoporous silica film (Figure 4A), and the PVFc- (Figure 4B), and the PFcMA-modified (Figure 4C) mesoporous film. Because these images were obtained after oxidation and cyclic voltammetry measurements, they also show the stability of the polymer-modified mesoporous films under the applied experimental conditions. Additionally, a higher roughness was observed after grafting to of PVFc compared to samples modified with immobilized PFcMA by the grafting from approach indicating a more homogeneous distribution by using the latter approach. This is consistent with prior results obtained on planar surfaces.^[50] An overview about the change in roughness on the scale of

$500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$ measured in dry state, as well as in 100 mM KCl is given in the Supporting Information (Figure S1).

In Figure 5a we display the X-ray reflectivity results obtained from the mesoporous silica film (top, black), the film modified

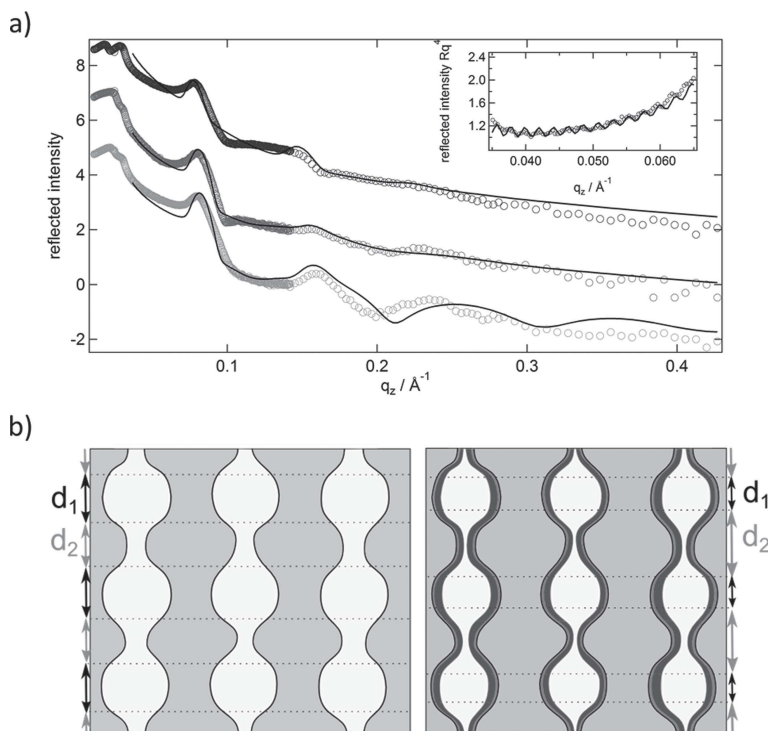


Figure 5. a) Reflected intensities from mesoporous silica (top, black), added initiator (middle, grey), added initiator and PFcMA (bottom, light grey). Curves are shifted for clarity of presentation. Full lines are fits with model as described in the text. The insert shows Kiessig fringes that allow to estimate total film thickness. b) Schematic arrangement of pores as derived from the internal film structure in XRR. Left: mesoporous silica: Interconnected pores with roughly equal thickness of sublayers. Right: modified pores. Sublayers of different thickness.

with initiator (middle, grey), and the film with PFcMA (bottom, light grey).

The reflectivity of the mesoporous silica film shows one strong peak on the background of the overall intensity decay. Closer inspection of the data in the insert of Figure 5a reveals weak Kiessig fringes which are the result of the interference of reflection from the lower and upper plane of the film. They allow to estimate a film thickness of 283 nm in good accordance with the result from ellipsometry. The position of the Bragg peak is at $q_z = 0.0785 \text{ \AA}^{-1}$. This corresponds to a periodicity of $d \approx 8.0 \text{ nm}$. The mesoporous film therefore consists of approximately 35 layers with a thickness of 8 nm each. Such a multilayer should show higher order reflections which obviously are not present in our data. The absence in particular of the second order reflection is an indication for a substructure of the layers leading to the extinction of the intensity. We are therefore led to introduce 2 sublayers. A fit using this multilayer model is shown in the Figure 5b. It obviously captures the main form of the curve but deviates in details. We were unable to obtain a better fit which may be due to a heterogeneous structure in the film maybe due to inhomogeneous polymer distribution. The result is a sublayer of 4 nm with an electron density of 505 e nm^{-3} and a second sublayer of 4.8 nm and density 560 e nm^{-3} (Supporting Information, Table S1). These layers may be the result of pores organized in layers with connecting channels through a silica wall in a second layer as schematically depicted in Figure 5b. The lateral average then results in the experimentally determined density $\rho(z)$. Turning to the modified film (red curve) and finally to the film grafted with PFcMA the most striking difference is the appearance of higher order maxima of the Bragg peak. There is no strong shift in the position of the first peak. This clearly indicates a change in the internal structure of the layers with no change in the overall structure. The pores have at least partly been filled and the variation of electron density $\rho(z)$ has been modified. A fit of these data with the multilayer model is indeed possible and included in Figure 5a as the full lines. These fits include a top layer of TEOS-initiator, and two layers of TEOS-Initiator and PFcMA, respectively. Parameters describing the structure of the multilayer are compiled in the Supporting Information (Table S1).

The presence of polymer within the porous membrane should lead to a change in optical properties and an increase in the refractive index. Ellipsometry measurements at ambient conditions indicated an increase in refractive index upon initiator binding and a further increase in refractive index upon polymer grafting from modification (Table 1). The obtained thickness increases upon PFcMA grafting from. But absolute values have to be taken with care due to inhomogeneities in film thickness along the substrate, especially in case of small substrates, due to the silica film preparation process. Variation in the range of 30% for these substrates can occur. Based on the effective medium theory (details in experimental section), the porosity, corresponding to the ratio of air within the film volume, and the pore filling can be estimated. Thereby, one has to be aware that these measurements were performed under ambient conditions and not at 0% humidity, which might influence the absolute values as discussed above. Based on adsorption isotherms of comparable mesoporous silica thin films water adsorption is low until a partial pressure of

Table 3. Contact angle of the outer film surface before and after PVFc-functionalization and before and after oxidation. Exemplified pictures are presented in Supporting Information, Figure S3.

	unmodified mesoporous silica [°]	reduced [°]	oxidized [°]
PVFc	19 (± 7)	86 (± 2)	75 (± 2)
PFcMA-1 (12 min)	19 (± 7)	75 (± 3)	67 (± 3)
PFcMA-2 (5 h)	19 (± 7)	83 (± 2)	60 (± 5)

around 50%.^[24] Measurements were carried out at humidity values below 40% and thus the error within the absolute values should allow a comparison of different functionalization states. Polymerization of PFcMA led to a pore filling in the range of 50% which means that 50% of the pore volume is occupied by polymer. This can be expected for a successful polymerization and even larger pore fillings were reported in the literature so far for radical polymerization in pores.^[33,61] Furthermore, root mean square error (RMSE) values, indicating the quality of the fitting, are in an acceptable range indicating the presence of polymer in the entire film in case of PFcMA modification as corroborated by XRR (Figure 5). Compared to the results obtained for the mesoporous silica with immobilized PFcMA, the characterization of the PVFc-modified samples by using ellipsometry was difficult due to high RMSE values in the fitting process. Only a weak indication for an inhomogeneous polymer distribution along the mesoporous film can be given. Due to this the ellipsometry results after PVFc modification are not further discussed here.

Polymer modification as well as a change in oxidation state is expected to result in a change of surface properties, and especially in a change in hydrophobicity. Mesoporous silica thin films are hydrophilic and water enters the pores rapidly resulting in a low static contact angle, usually between 10° and 20° (Table 3). PFcMA and especially PVFc polymers are more hydrophobic and polymer modification is expected to lead to an increasing static contact angle of the outer film surface. Ferrocene-containing polymer layers grafted on a planar wafer substrate resulted in contact angles up to 104° depending on the grafting strategy, the polymer backbone, and the molecular weight of the polymer as shown earlier.^[50] For the modification of mesoporous silica thin films a contact angle of approximately 86° for the grafting to strategy and a contact angle in the range of 75° and 83° in case of grafting from modification (PFcMA) with a short polymerization time (12 min, PFcMA-1) and a longer polymerization time of 5 h (PFcMA-2) were observed. The exact values are summarized in Table 3 and respective contact angle images are shown in the Supporting Information (Figure S3).

Oxidation of the polymer ferrocene units (Figure 6) results in a more hydrophilic polymer as compared to the reduced state, and thus a decrease in static contact angle is observed. Thereby the contact angle change is larger for the PFcMA compared to the PVFc modified mesoporous silica film and increases with increasing polymerization time which is in agreement with results obtained for planar surfaces as published earlier.^[50]

The observed reduction in contact angle by oxidation was in the range of 10° for the grafting to and grafting from in case

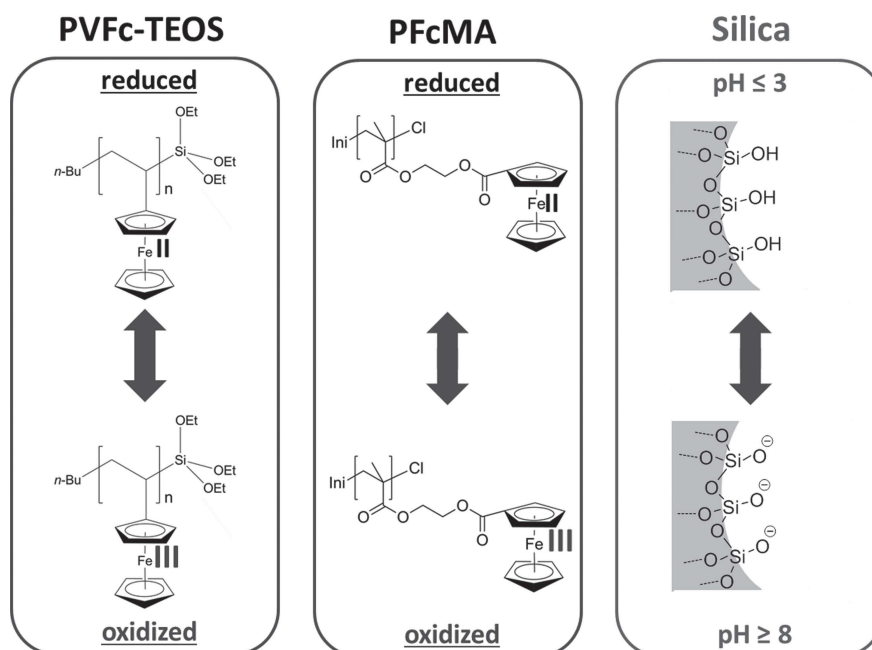


Figure 6. Charges relevant for surface energy and ionic permselectivity. Depending on the redox state the PVFc and PFCMA polymers are either neutral (reduced-) or positively charged (oxidized state). Depending on the pH the silica walls are either neutral ($\text{pH} \leq 3$) or negatively charged ($\text{pH} \geq 8$).

of a short polymerization time and in the range of 20° in case of the grafted from PFCMA with a long polymerization time of 5 h. The magnitude of contact angle decrease upon oxidation thereby depends among other parameters on the oxidation reagent as shown in a prior publication.^[50] Therefore, all oxidations were carried out with FeCl_3 under identical conditions.

2.2. Ionic Transport: Grafting to

The ionic permselective properties of the mesostructured redox-responsive polymer modified hybrid interface were electrochemically probed using molecular anionic and cationic redox probes, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ and $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, respectively. These probe molecules can diffuse across the mesoporous film deposited on a conductive ITO substrate to be detected at the ITO substrate electrode.^[53,58] Thereby, mesoporous films modified in a grafting to approach (Figure 7), or modified in a grafting from approach (as discussed below) resulted in significantly different permselectivity behavior. Figure 7b,c display exemplified cyclic voltammograms of a mesoporous film with PVFc polymer functionalized in a grafting to approach compared to an unmodified mesoporous silica film (Figure 7a).

In the case of bare mesoporous silica films (Figure 7a), and a basic $\text{pH} \geq 8$, a well-defined, strong electrochemical response of $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (redoxpotential between -0.6 and $+0.2$ V, red) ions was observed whereas similar experiments performed in the presence of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (redox potential between -0.2 and $+0.6$ V) revealed that the electron transfer at the underlying ITO interface was strongly hindered (red, Figure 7a). This can be ascribed to the fact that the negatively charged pore walls at

$\text{pH} \geq 8$ exclude the anionic probes from the inner surroundings of the inorganic film due to a Debye screening length being in the range of the neck size. The enhanced electrochemical response, as compared to the cyclic voltammogram of the bare ITO electrode in the presence of the cationic redox probe solution (Figure 7b,c, light grey dashed trace), reflects the fact that the silica mesoporous film is able to preconcentrate $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ species in the inner environment of the 3D pore array. In this scenario, the attractive electrostatic interactions in the mesopore environment are the main driving force, leading to the preconcentration of the cationic probe within the porous framework. This observation is in agreement with earlier studies performed on comparable mesoporous systems.^[24,62,63] Switching the pH to more acidic environment $\text{pH} \leq 3$, the silica pore walls are neutralized and electrostatic interactions are "switched off". This is again reflected in the cyclic voltammograms showing a peak current comparable for both cationic and anionic probe molecules, which is as well comparable to a bare ITO signal, reflecting unhindered diffusion through the entire mesoporous film until the electrode interface. Within this discussion it has to be taken into account that mentioned pH-values always refer to the solution pH and that pH-values within the mesopores might be significantly different in dependence of confinement, surface functionality, and curvature, which is not further discussed here.^[64,65]

After modification of the mesoporous silica film with redox-responsive polymer PVFc in a grafting to approach, this ionic permselective behavior changes as demonstrated in Figure 7b. In case of a reduced and thus neutral polymer and a neutral mesoporous silica wall ($\text{pH} \leq 3$) (Figure 7b, filled triangles) the diffusion of both probe molecules is strongly hindered up

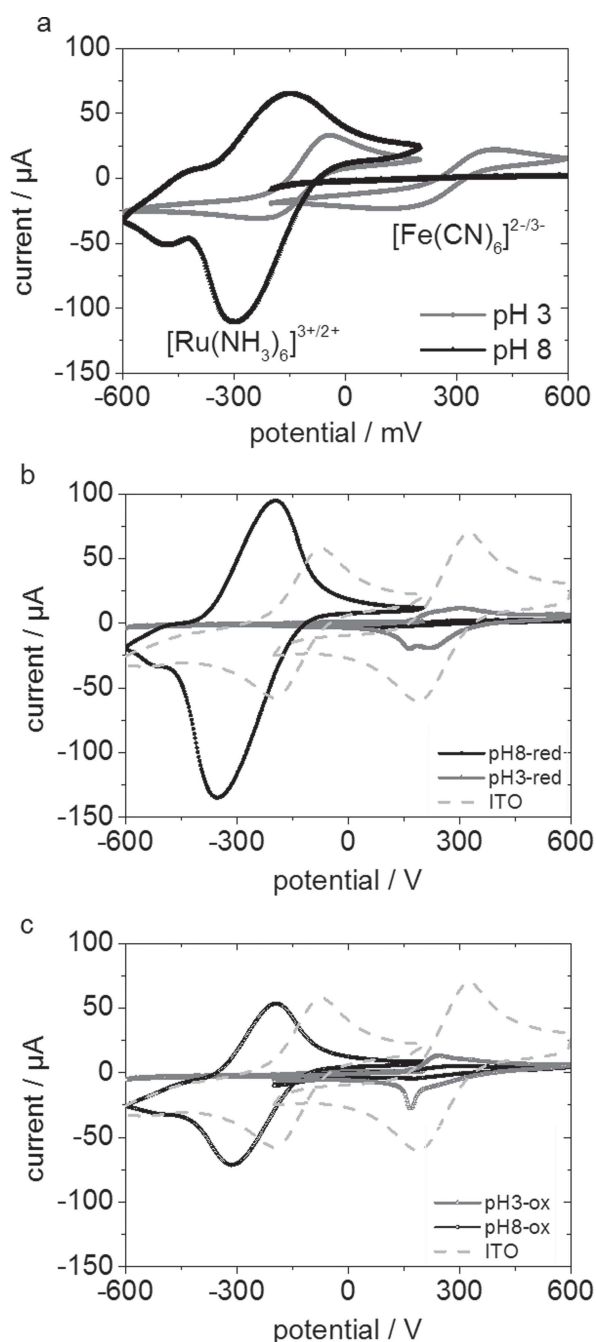


Figure 7. Exemplified cyclic voltammograms for an unmodified mesoporous silica thin film (a), and a PVFc-grafted to mesoporous silica film b) before, and c) after oxidation at pH 3 (grey line, grey triangles), and pH 8 (black line, black circles). For the PVFc-modified mesoporous films, b) the reduced state (filled symbols) and c) the oxidized state (empty symbols) is measured in dependence of pH. The probe solution was measured on the unmodified ITO electrode. The corresponding measurement is shown in light grey dashed lines.

to no probe molecule detection within the detection limit of our experiment, independent of its charge. Between different samples always a strong hindrance for both probe molecules under these conditions was observed. Small variation in peak-current (I_p) between no signal and a small signal as observed here for $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ were attributed to local inhomogeneities in polymer functionalization. A grafting to approach, in general, leads to much less dense polymer layers due to steric hindrance.^[18] Changing solution pH to pH ≥ 8 , and thus generating negatively charged mesoporous silica walls, leads to electrostatic exclusion of the negatively charged probe (Figure 7b, filled circles), as observed for unmodified mesoporous silica as well. In contrast to the polymer effect in an acidic environment, here the cationic probe reaches the electrode and shows a strong electrochemical signal indicating its preconcentration within the mesoporous silica film as observed for polymer free mesoporous silica. This observations indicates that the polymer layer seems to be predominantly located on the film solution interface of the mesoporous film and thus does not neutralize and reduce the pore wall charge of the mesoporous silica close to the electrode interface. This might be explained taking into account a thin polymer layer, not exceeding the debeye screening length, with a lower amount of charges as compared to the silica surface, and a thickness in the range of the debeye length. This is in accordance as well with the ellipsometry measurements which did not allow a clear fitting of data with a one-layer model as discussed above. The reduced polymer grafted to the mesoporous silica membrane results in strongly hindered diffusion of charged redox probes up to complete exclusion, as long as no electrostatic interaction between mesoporous silica walls and redox probes is induced by respective pH conditions. We attribute this "diffusion barrier effect" to the hydrophobicity of the PVFc layer (Table 3) with contact angles in the range of 84–88° for the reduced PVFc and still around 75° after oxidation. For hydrophobic nanopores, especially for carbon nanotubes, it is well known that a critical infiltration pressure, which scales with $\cos \theta$ and the pore size, has to be overcome to infiltrate these pores with water.^[66,67] In case of electrostatic attraction between the silica pore walls and the redox probe (pH ≥ 8 , $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$), the redox probe seems to be able to cross the polymer layer, and to reach the electrode, resulting a strongly increased I_p indicating preconcentration within the mesoporous film, comparable to unmodified mesoporous silica. The debeye screening length in a 100 mM KCl solution is around 1 nm. Thus a polymer layer thickness around this value as measured here and as observed for planar substrates^[50] seems not to be able to completely screen electrostatic interaction of an underlying surface. Oxidizing the ferrocene moieties in PVFc, and thus introducing positive charges into the polymer layer, should lead to electrostatic repulsion between the polymer and the cationic $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ probe, as well as electrostatic attraction between the polymer and the anionic $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ probe. Detecting the probe diffusion by cyclic voltammetry only a significant change in the $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ response at pH ≤ 3 is observed (Figure 7c, black empty circles; Supporting Information, Figure S5). The detected I_p is reduced compared to the same conditions and a reduced and thus neutral polymer. This means the expected electrostatic attraction

between the anionic probe and the oxidized polymer does not lead to enhanced diffusion through the polymer layer until the electrode interface at the bottom of the mesoporous film. This points to the influence of eventual mechanical pore blocking, and wetting effects (contact angle 75° , Table 3) on probe molecule diffusion into the mesoporous membrane, which cannot be discriminated from electrostatic effects in the mesoporous film located below the polymer layer in the transport detection. The small additional peak in the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ response (Figure 7c, grey empty triangles) is most probably due to Prussian blue formation as described in the literature,^[68] and as observed for polymer grafted to the unmodified ITO electrode (Figure S4, Supporting Information).

Consequently, a grafted to polymer modification resulted into a polymer predominantly located at the solution membrane interface leading to hindered diffusion of charged redox probes. Nevertheless, this polymer layer was not able to shield electrostatic interaction between the bottom mesoporous silica membrane and the probe molecules, indicating a thickness smaller than the Debye screening length and a low density polymer layer due to the grafting to approach. Oxidation of the polymer led to a reduction in i_p in case of expected repulsive interaction between polymer and probe molecule by remaining attractive electrostatic interaction between the bottom silica membrane and the probe molecule but as well in this conformation the interaction between the bottom silica membrane and the probe molecules in solution could not be shielded completely.

2.3. Ionic Transport: Grafting from

Modification of a mesoporous silica membrane with the PFcMA redox responsive polymer in a grafting from approach along the entire film thickness, as well as on the outer surface results in a strong hindrance of accessibility already after initiator binding. Figure 8 summarized the cyclic voltammograms for a cationic $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ probe and the anionic $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ probe at $\text{pH} \leq 3$ and $\text{pH} \geq 8$ in grey triangles and black circles, respectively. The corresponding scanrate dependent data can be found in the Supporting Information (Figure S6). The general behavior in dependence of pH can be compared to pure mesoporous silica showing a larger signal for the anionic probe at $\text{pH} \leq 3$ where the silica pore walls are expected to be neutral. But compared to unmodified silica (Figure 7a) the signal is an order of magnitude smaller and thus the difference for the anionic probe between $\text{pH} \leq 3$ and $\text{pH} \geq 8$ is reduced. The same reduction of approximately one order of magnitude is observed for the cationic probe, whereas the difference between acidic and basic pH are larger showing the electrostatic attraction between the negatively charged silanol groups at the pore wall and the cationic probe molecule at $\text{pH} \geq 8$ (Figure 8, black circles). Post-grafting of initiator molecules leads to a filling of pores and to an increase in hydrophobicity with a static contact angle on the outer mesoporous film surface around 70° . Thus wetting might be a determining parameter responsible for the overall reduction in detected current. As mentioned above contact angle and pore size are decisive for water infiltration in pores with nanometer size,^[66,67] and in inverse opal films this concept was even used to pattern wetting profiles.^[69]

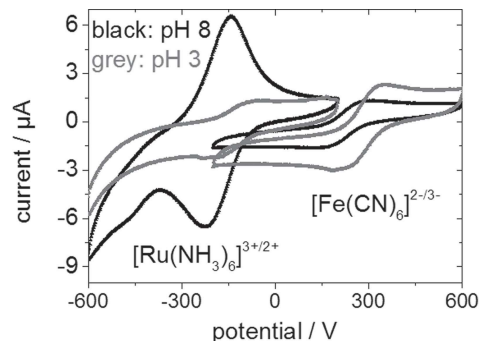


Figure 8. Cyclic voltammograms for initiator modified pore surface at pH 3 (grey triangles) and pH 8 (black circles) for a positively $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, -0.6 to 0.2 V and negatively charged $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, -0.2 to 0.6 V probe molecule in 100 mM KCl at a scanrate of 200 mV s^{-1} .

After PFcMA modification by using the grafting from approach permselectivity was again characterized by using charged redox probe molecules. The cyclic voltammograms for the reduced polymer are shown in Figure 9a and the results after polymer oxidation in Figure 9b. Grafting from of PFcMA polymer led to even further decrease in mass transport and thus decrease in detected current density. For the anionic probe molecules pores are almost not accessible anymore

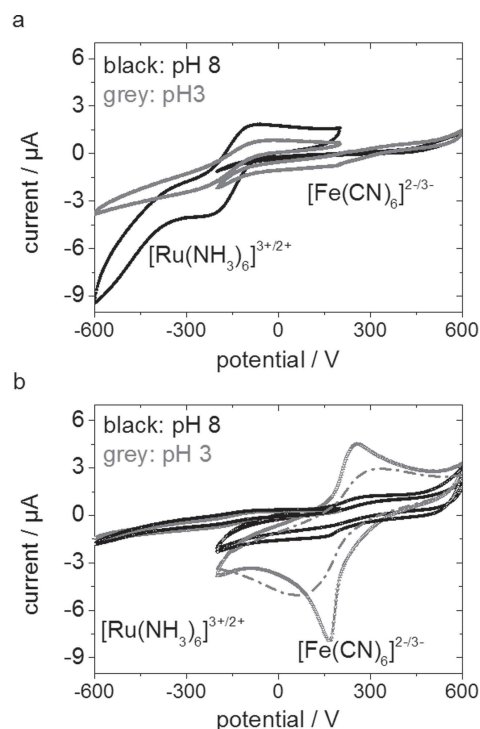


Figure 9. Cyclic voltammograms for a) reduced (filled symbols) and b) oxidized (empty symbols) at pH 3 (grey triangles) and pH 8 (black circles) for a positively $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, -0.6 to 0.2 V and negatively charged $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, -0.2 to 0.6 V probe molecule in 100 mM KCl at a scanrate of 200 mV s^{-1} .

and pH changes do not show a major effect. The mesoporous films show a slightly higher accessibility for the cationic probe, especially at basic pH whereas nevertheless no preconcentration can be observed indicating a complete shielding of the pore wall charge due to polymer filling of pores and maybe as well due to increasing hydrophobicity upon polymer functionalization.

Although the overall detected current is very small, oxidation of the grafted from PFcMA polymer results in a change of permselective properties: The signal for the cationic $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ probe molecule (Figure 9b) dropped to basically zero, independent of pH indicating an additional electrostatic repulsion as expected due to positively charged ferrocene units within the polymer after oxidation. In contrast to this observation the response for the negatively charged $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ probe molecules was still dependent on pH and showed a signal increase at $\text{pH} \leq 3$ indicating first an electrostatic attraction between the oxidized polymer and the negatively charged probe molecule, although the overall current remained very small with $\approx 3 \times 10^{-6} \mu\text{A}$. Thereby the sharp dip in one of the cyclic voltammograms in Figure 9b is most probably correlated with Prussian blue formation as described in the literature,^[68] and visible by observing a blue colour on the electrode after the measurement. This peak shape was observed for a pure oxidized polymer layer directly deposited onto a planar ITO surface for the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ probe at an acidic pH as well (Supporting Information, Figure S4b), and could be reduced by intensive incubation in supporting electrolyte solution for several hours in case of the mesoporous polymer modified membrane (Figure 9b, grey dashed trace). The effect that basic pH reduces this response almost to zero (Figure 9b, red $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) might be correlated to incomplete oxidation not compensating the entire amount of charges at the silica pore wall, and to the influence of hydrophobicity and pore filling.

3. Conclusion

In summary, we showed the synthetic modification of mesoporous silica films with redox-responsive ferrocene-containing polymers by a grafting to and a grafting from approach. The grafting to approach rather led to a polymer layer predominantly located on the mesoporous film solution interface, whereas the grafting from approach resulted into polymer modification along the entire film thickness. Depending on the synthetic approach the permselective behavior was significantly different. Grafting to of a PVFc polymer layer mostly located at the outer film surface resulted in a diffusion barrier which was attributed due to a hydrophobic outer surface. This diffusion barrier was not able to shield electrostatic interaction with bottom mesoporous silica film, and could be crossed by ions in case of attractive electrostatic interaction with the sub-jacent mesoporous silica layer. After grafting from of a PFcMA polymer the increasing hydrophobicity and pore filling resulted in a significant decrease of detected current but the electrostatic effect of oxidizing the ferrocene units was clearly visible in an increase of detected current in the absence of charged silanol groups. Nevertheless, a pH effect still visible for the oxidized PFcMA indicates a relatively low amount of oxidized ferrocene

units, which cannot completely compensate the mesoporous silica wall charges at a basic pH. All these results point towards the importance of polymer functionalization strategies to manipulate ionic permselectivity in mesoporous membranes, and advance a fascinating field of redox gating of ionic transport in synthetic polymer-hybrid systems.

4. Experimental Section

Reagents: All chemicals and solvents were purchased from Fisher Scientific, Sigma-Aldrich and Alfa Aesar and used as received if not otherwise mentioned. $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}$ was washed five times with glacial acetic acid and ethanol. $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}',\text{N}'$ -Pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA), anisole and 2-bromo-iso-butyric tert-butylester (tBBiB) were degassed and stored under an argon atmosphere or in a glovebox. All ATRP were conducted under nitrogen or argon atmosphere. The copper complexes were freshly prepared in anisole and treated in the glovebox. Ferrocene was recrystallized from n-hexane. 2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate (FcMA) monomer 1 was synthesized described elsewhere.^[51] Triethoxy functionalized polyvinylferrocenes (PVFc-TEOS) were synthesized via anionic polymerization as recently reported.^[49]

Instrumentation: Standard SEC was performed with tetrahydrofuran (THF) as the mobile phase (flow rate 1 mL min^{-1}) on a SDV column set from PSS (SDV 1000, SDV 100000, SDV 1000000) at 30°C . Calibration was carried out using PS standards (from Polymer Standard Service, Mainz). For the SEC-MALLS experiments, a system composed of a Waters 515 pump (Waters, Milford, CT), a TSP AS100 autosampler, a Waters column oven, a Waters 486 UV detector operating at 254 nm , a Waters 410 RI-detector, and a DAWN DSP light scattering detector (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA) was used. For data acquisition and evaluation of the light-scattering experiments, Astra version 4.73 (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA) was used. The light-scattering instrument was calibrated using pure toluene, assuming a Rayleigh ratio of $9.78 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ at 690 nm . An injection volume of $118 \mu\text{L}$, a sample concentration of $1\text{--}2 \text{ g L}^{-1}$, a column temperature of 35°C , and a THF flow rate of 1 mL min^{-1} have been applied. SEC analysis was performed on a high resolution column set from PSS (SDV $5 \mu\text{m } 10^5 \text{ \AA}$, SDV $5 \mu\text{m } 10^6 \text{ \AA}$, SDV $5 \mu\text{m } 1000 \text{ \AA}$).

Ellipsometry: The dry thickness of the surface attached films on silicon wafers was measured using a Nanofilm EP³ imaging ellipsometer. One zone angle-of-incidence (AOI) variation measurements were captured between AOIs of 40° and 80° with a 658 nm laser in the centre of the substrate. The apparent film thickness was calculated from the measured angles Ψ and Δ , using the analysis software EP⁴ supplied with the instrument. The fitting parameters for the silicon oxide layer thickness ($t_{\text{SiO}_2} = 2.0 \text{ nm}$, measured separately, prior to film immobilization) and the refractive index of the polymer layer ($n_{\text{polymer}} = 1.5$) were kept constant. The mesoporous film or the polymer-modified mesoporous film was fitted with a one box model using one refractive index and one thickness value for data simulation. Porosity and pore filling were determined using the Bruggemann effective medium approximation as described elsewhere.^[24,52]

Infrared Spectroscopy: IR spectroscopy measurements were performed on a Spectrum One (Perkin Elmer) instrument in attenuated total reflection (ATR) mode. Mesoporous film was scratched from the substrate to record IR spectra in a range from 4000 to 600 cm^{-1} . The measured spectra were background corrected and normalized to the Si-O-Si band at $\approx 1080 \text{ cm}^{-1}$.

Cyclic Voltammetry: Quantitative variations in permselectivity were studied by following the changes of voltammetric peak currents associated to cationic ($\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$) and anionic ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$) redox species diffusing across the mesoporous film.^[53] As recently summarized by Walcarius,^[54] changes in the voltammetric response of mesoporous electrodes reflect the changes in probe concentration or diffusion in response to external stimuli or the architecture of the pore. To this end, mesoporous films modified with redox-responsive polymer were

prepared on bare indium tin oxide (ITO) electrodes. The measurements were performed with a 2 mM solution of the probe molecule in a 100 mM solution of KCl as supporting electrolyte. pH was adjusted with NaOH or HCl. An Ag/AgCl electrode was used as reference electrode, and various scan rates between 10 mV s⁻¹ and 1000 mV s⁻¹ were measured. The measured electrode area was 0.21 cm².

Atomic Force Microscopy: The atomic force microscope imaging was performed in intermittent-contact mode with an MFP3D-SA (Asylum Research, USA). For measuring in air and in liquid (100 mM KCl) silicon cantilevers (AC240TS, Olympus, Japan) were used. The nominal spring constant is 2 N m⁻¹ with a resonance frequency of 70 kHz in air. The scan rate was 0.5–1 Hz with a scan size of 500 nm × 500 nm. The root mean square (RMS) roughness was obtained with IgorPro (WaveMetrics) by averaging over the whole image.

X-Ray Reflectometry: X-ray reflectivity determines the intensity of the X-ray beam reflected from a planar surface. For an ideally flat surface of a bulk material one would receive an intensity that decays rapidly with increasing scattering angle according to Fresnel's formula. Deviations from this law are due to a variation of electron density along the surface normal and are used to determine the thickness and internal structure of thin films on a substrate. The reflected intensity at a scattering angle 2θ or the related scattering vector $q_z = 4\pi/\lambda \sin\theta$ may be calculated exactly on the basis of the electron density profile. In a good approximation at larger q it is given as (Born approximation):

$$I(q_z) \propto R_F \frac{dD}{dz} e^{iq_z z} \quad (1)$$

Here, R_F denotes the Fresnel reflectivity which may be approximated as $R_F \propto 1/q_z^4$. The experiment therefore allows to determine the internal structure of thin films. The reflectometer is based on a D8 Advance diffractometer (Bruker AXS, Germany), which is designed to measure reflectivities in θ - θ geometry. X-ray source and detector were mounted on goniometer arms which can be moved independently with a precision of 0.001°. The X-ray beam was generated by a conventional X-ray tube with a Cu anode to yield CuK_α radiation with a wavelength of $\lambda = 1.54$ Å. The generated X-ray beam had a line focus and was monochromized by a Goebel mirror (W/Si multilayer mirror). Through a narrow slit of 0.1 mm the beam passed an absorber (calibrated Cu attenuator) which was used for high intensity near the critical angle in order to remain within the linear response regime of the detector. A second 0.1 mm slit was placed after the absorber to cut out the K_β-line (which is also reflected by the monochromator). Intensity was detected by a Vantec-1 line detector (Bruker AXS, Germany) providing the possibility to measure the specular reflected intensities and the diffuse reflected intensities simultaneously in an angular range of $\Delta\theta_i = 2^\circ$ for a given incident angle θ_i . Within one measurement the detector collected intensity over all q_x (line focus). For each incident angle a single intensity $I(\theta_i)$ contained the specular and off-specular condition. The intensity of the reflected beam was determined as the integral of the specular peak corrected for background measured as the diffuse intensity. The specular reflectivities were analyzed using the Motofit Reflectometry package, rev. 409 for Igor Pro.

Synthesis of Mesoporous Silica Films Mesoporous silica films were synthesized via a sol gel method based on the oxide precursor tetraethoxysilane (TEOS) in presence of the template (Pluronic F127). The precursor solution was prepared using the following molar ratios: 1 TEOS: 0.005 F127: 24 EtOH: 5.2 H₂O: 0.28 HCl. This solution was used to produce films by dip-coating on ITO, glass, or silicon wafer under 40–50% relative humidity at 298 K (2 mm s⁻¹ withdrawing speed). Freshly deposited films were submitted to 50% relative humidity chamber for 1 h, followed by a stabilizing thermal treatment of two successive 1 hours steps at 60 °C and 130 °C, and a final 2 hours calcination at 350 °C with a temperature gradient of 1 °C min⁻¹ between 130 °C and 350 °C. The films were cleaned by rinsing with ethanol.

Grafting PVFc-TEOS to Mesoporous Silica: The mesoporous silica films were placed in a Schlenk tube and dried in vacuo. The flask was refilled with argon prior to the addition of dry toluene (15 mL) and PVFc-TEOS

(50 mg). The solution was heated to 120 °C for 24 h. The substrates were cleaned in a soxhlet apparatus with THF to remove physisorbed polymer.

Initiator Immobilization on Mesoporous Silica and SI-ATRP of FcMA: The mesoporous silica films were placed in a Schlenk tube and dried in vacuo. The flask was refilled with argon prior to the addition of dry toluene (20 mL) and 3-(2-bromoisobutyl)propyl trichlorosilane (1 g, 2.92 mmol). After stirring at 60 °C for 16 h, the substrates were extracted with THF to remove physisorbed initiator. The initiator-functionalized mesoporous silica films were again placed in a Schlenk tube, dried in vacuo and the flask was refilled with argon. After the addition of anisole (25 mL), FcMA (2.5 g, 7.31 mmol) and 2-bromoisobutyric tert-butylester (10 μL, 0.05 mmol), the solution was heated to 90 °C for 10 min. The polymerization was initiated by adding a solution of [Cu^I(PMDETA)Cl] (0.2 M, 2 mL, 0.4 mmol in neat anisole). After 4 h of reaction time, the substrates were taken off the reaction vessel followed by soxhlet extraction with THF to remove physisorbed polymer. For characterization of PVFcMA, which is formed in solution, aliquots were taken during the ATRP. These solutions were poured into a 10-fold excess of methanol. Precipitated polymers were filtered and dried in vacuo. PVFcMA samples were characterized by using SEC-MALLS measurements.

Oxidation of Immobilized Ferrocene Polymers on Mesoporous Silica Films: The functionalized mesoporous silica films were placed in neat THF (10 mL) followed by the addition of FeCl₃ (0.31 mmol, 50 mg). After 16 h of stirring, the mesoporous silica film was extracted with THF and water followed by drying under ambient conditions for 12 h.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author. Additional data on X-ray reflectometry, atomic force microscopy, infrared spectroscopy for PVFc-modified mesoporous silica tin films, contact angle images, and cyclic voltammetry can be found in the Supporting Information.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Landesoffensive zur Entwicklung Wissenschaftlich-ökonomischer Exzellenz (LOEWE "Soft Control") for financial support of this work. Annette Brunsen acknowledges the Robert Bosch Stiftung, the "Fonds der Chemischen Industrie" for funding, and Prof. Markus Biesalski for helpful support.

Received: July 9, 2013

Published online: November 20, 2013

- [1] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 696.
- [2] B. Lebeau, P. Innocenzi, *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 886.
- [3] C. Laberty-Robert, K. Valle, F. Pereira, C. Sanchez, *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 961.
- [4] E. Riccardi, J.-C. Wang, A. I. Liapis, *J. Phys. Chem. B* 2008, 112, 7478.
- [5] I. Tan, F. Roohi, M.-M. Titirici, *Anal. Methods* 2012, 4, 34.
- [6] H. Chung, O. S. Anderson, V. V. Krishnamurthy, Springer Verlag, Heidelberg 2010.
- [7] *Ion Channels: From Structure to Function* (Eds: J. Kew, C. Davies), Oxford University Press, Oxford 2010.
- [8] A. Brunsen, J. Cui, M. Ceolin, A. d. Campo, G. J. A. Soler-Illia, O. Azzaroni, *Chem. Commun.* 2012, 48, 1422.
- [9] A. Brunsen, C. Diaz, L. I. Pietrasanta, B. Yameen, M. Ceolin, G. J. A. Soler-Illia, O. Azzaroni, *Langmuir* 2012, 28, 3583.

- [10] E. Aznar, M. Dolores Marcos, R. Martinez-Manez, F. Sancenon, J. Soto, P. Amoros, C. Guillem, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 6833.
- [11] R. Martinez-Manez, F. Sancenon, M. Biyikal, M. Hecht, K. Rurack, *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 12588.
- [12] E. Aznar, R. Casasus, B. Garcia-Acosta, M. D. Marcos, R. Martinez-Manez, *Adv. Mater.* 2007, 19, 2228.
- [13] N. Liu, D. R. Dunphy, P. Atanassov, S. D. Bunge, Z. Chen, G. P. López, T. J. Boyle, C. J. Brinker, *Nano Lett.* 2004, 4, 551.
- [14] S. Angelos, Y. W. Yang, N. M. Khashab, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 11344.
- [15] B. Hille, *Ion Channels of Excitable Membranes*. Sunderland U.K. 2011.
- [16] G. J. A. A. Soler-Illia, O. Azzaroni, *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 1107.
- [17] G. J. A. A. Soler-Illia, P. Innocenzi, *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 4478.
- [18] R. Barbey, L. Lavanant, D. Paripovic, N. Schuewer, C. Sugnaux, S. Tugulu, H.-A. Klok, *Chem. Rev.* 2009, 109, 5437.
- [19] R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster, J. Rühe, *Polymer Brushes: Synthesis Characterization, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany 2004.
- [20] O. Azzaroni, A. A. Brown, W. T. S. Huck, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 1770.
- [21] A. Calvo, B. Yameen, F. J. Williams, G. J. A. A. Soler-Illia, O. Azzaroni, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 10866.
- [22] Y. Wang, F. Caruso, *Chem. Mater.* 2006, 18, 4089.
- [23] T. D. Lazzara, K. H. A. Lau, A. I. Abou-Kandil, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, W. Knoll, *ACS Nano* 2010, 4, 3909.
- [24] A. Brunen, A. Calvo, F. J. Williams, G. J. A. A. Soler-Illia, O. Azzaroni, *Langmuir* 2011, 27, 4328.
- [25] S. J. Minko, *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.* 2006, 46, 397.
- [26] B. Zhao, W. J. Brittain, *Progr. Polym. Sci.* 2000, 25, 677.
- [27] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 2012, 45, 4015.
- [28] A. S. Angelatos, Y. Wang, F. Caruso, *Langmuir* 2008, 24, 4224.
- [29] Y. Wang, A. S. Angelatos, D. E. Dunstan, F. Caruso, *Macromolecules* 2007, 40, 7594.
- [30] Y. Wang, F. Caruso, *Chem. Mater.* 2006, 18, 4089.
- [31] Y. Wang, A. S. Angelatos, D. E. Dunstan, F. Caruso, *Macromolecules* 2007, 40, 7594.
- [32] M. Kruk, B. Dufour, E. B. Celer, T. Kowalewski, M. Jaroniec, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 2008, 41, 8584.
- [33] M. Kruk, *Isr. J. Chem.* 2012, 52, 246.
- [34] R. C. Advincula, *J. Dispersion Sci. Technol.* 2003, 24, 343.
- [35] A. Calvo, B. Yameen, F. J. Williams, O. Azzaroni, G. J. A. A. Soler-Illia, *Chem. Commun.* 2009, 2553.
- [36] R. Casasus, E. Climent, M. D. Marcos, R. Martinez-Manez, F. Sancenon, J. Soto, P. Amoros, J. Cano, E. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 1903.
- [37] M. Ali, P. Ramirez, N. Hung Quoc, S. Nasir, J. Cervera, S. Mafe, W. Ensinger, *ACS Nano* 2012, 6, 3631.
- [38] G. Wang, A. K. Bohaty, I. Zharov, H. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 13553.
- [39] A. K. Bohaty, M. R. Newton, I. Zharov, *J. Porous Mater.* 2010, 17, 465.
- [40] Y. Ma, W.-F. Dong, M. A. Hempenius, H. Mohwald, G. J. Vancso, *Nat. Mater.* 2006, 5, 724.
- [41] M. A. Hempenius, C. Cirri, F. Lo Savio, J. Song, G. J. Vancso, *Macromol. Rapid Commun.* 2010, 31, 772.
- [42] E. Lallana, N. Tirelli, *Macromol. Chem. Phys.* 2013, 214, 143.
- [43] G. R. Whittell, I. Manners, *Adv. Mater.* 2007, 19, 3439.
- [44] I. Manners, *Synthetic Metal-Containing Polymers*, VCH: Weinheim, Germany 2004.
- [45] M. I. Giannotti, H. Lv, Y. Ma, M. P. Steenvoorden, A. R. Overweg, M. Roerdink, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2005, 15, 527.
- [46] M. A. Hempenius, C. Cirri, F. Lo Savio, J. Song, G. J. Vancso, *Macromol. Rapid Commun.* 2010, 31, 772.
- [47] A. Akhouri, L. Bromberg, T. A. Hatton, *ACS Appl. Mater. Interf.* 2011, 3, 1167.
- [48] R. H. Staff, M. Gallei, M. Mazurowski, M. Rehahn, R. Berger, K. Landfester, D. Crespy, *ACS Nano* 2012, 6, 9042.
- [49] J. Elbert, J. Mersini, N. Vilbrandt, C. Lederle, M. Kraska, M. Gallei, B. Stühn, H. Plenio, M. Rehahn, *Macromolecules* 2013, 46, 4255.
- [50] J. Elbert, M. Gallei, C. Rüttiger, A. Brunen, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, *Organometallics* 2013, DOI 10.1021/om400468p.
- [51] M. Mazurowski, M. Gallei, J. Y. Li, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, *Macromolecules* 2012, 45, 8970.
- [52] J. E. Spanier, I. P. Herman, *Phys. Rev. B* 2000, 61, 10437.
- [53] D. Fattakhova-Rohlfing, M. Wark, J. Rathousky, *Chem. Mater.* 2007, 19, 1640.
- [54] A. Walcarius, *Anal. Bioanal. Chem.* 2010, 396, 261.
- [55] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Adv. Mater.* 1999, 11, 579.
- [56] D. Grosso, F. Cagnol, G. J. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, C. Sanchez, *Adv. Funct. Mater.* 2004, 14, 309.
- [57] M. G. Bellino, A. E. Reggazoni, G. J. A. A. Soler-Illia, *ACS Appl. Mater. Interf.* 2010, 2, 360.
- [58] M. Etienne, A. Quach, D. Grosso, L. Nicole, C. Sanchez, A. Walcarius, *Chem. Mater.* 2007, 19, 844.
- [59] C. J. Song, G. Villemure, *Microporous Mesoporous Mater.* 2001, 44, 679.
- [60] A. Calvo, P. C. Anglomé, V. M. Sánchez, D. A. Scherlis, F. J. Williams, G. J. A. A. Soler-Illia, *Chem. Mater.* 2008, 20, 4661.
- [61] A. Calvo, M. Cecilia Fuertes, B. Yameen, F. J. Williams, O. Azzaroni, G. J. A. A. Soler-Illia, *Langmuir* 2010, 26, 5559.
- [62] M. Etienne, A. Quach, D. Grosso, L. Nicole, C. Sanchez, A. Walcarius, *Chem. Mater.* 2007, 19, 844.
- [63] M. Etienne, Y. Guillem, D. Grosso, A. Walcarius, *Anal. Bioanal. Chem.* 2013, 405, 1497.
- [64] G. S. Longo, M. O. de la Cruz, I. Szeifer, *Soft Matter* 2012, 8, 1344.
- [65] D. Wang, R. J. Nap, I. Lagzi, B. Kowalczyk, S. Han, B. A. Grzybowski, I. Szeifer, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 2192.
- [66] L. Liu, J. B. Zhao, C. Y. Yin, P. J. Culligan, X. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, 11, 6520.
- [67] L. Liu, J. B. Zhao, P. J. Culligan, Y. Qiao, X. Chen, *Langmuir* 2009, 25, 11862.
- [68] A. Goux, J. Ghanbaja, A. Walcarius, *J. Mater. Sci.* 2009, 44, 6601.
- [69] I. B. Burgess, L. Mishchenko, B. Hatton, M. Kolle, M. Loncar, J. Aizenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 12430.

8.5 Oberflächen-initiierte anionische Polymerisation von [1]Silaferrocenophanen zur Herstellung kolloidaler Precursormaterialien für Keramiken

Neben ihrer Eignung zur Herstellung von Stimuli-responsiven Materialien können Metallopolymere auch als Vorläufer für Keramiken dienen.^[270,471–475] Aus ferrocenhaltigen Makromolekülen können Eisenoxid oder Eisensilicid basierte magnetische Keramiken für eine Vielzahl von Anwendungen erhalten werden.^[228,266,395,476]

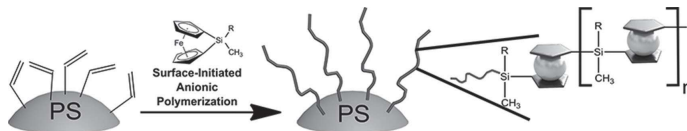
In diesem Kapitel wird die oberflächeninitiierte anionische Polymerisation von [1]Silaferrocenophanen beschrieben. Vernetzte Polystyrol-Nanopartikel wurden als Substrate eingesetzt und durch Reaktion von Diphenylhexyllithium mit auf der Oberfläche vorhanden Styrylgruppen konnten oberflächenverankerte Styrylanionen hergestellt werden. Diese wurden als Initiator für die ringöffnende anionische Polymerisation von [1]Silaferrocenophanen eingesetzt. Die über diese Route zugänglichen Kern-Schale-Partikel wurden mittels TEM und DLS charakterisiert und es konnte eine Abnahme des hydrodynamischen Radius für die gepfropften Partikel beobachtet werden. Dieser Effekt wird durch eine zusätzliche Vernetzung der Partikel während der Bildung der Styrylanionen verursacht.

Durch anschließende Pyrolyse der Partikel wurden magnetische kolloidale Keramiken erhalten. REM-Studien zeigen einen Erhalt der sphärischen Struktur in der finalen eisenhaltigen Keramik. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie konnte weiterhin die Zusammensetzung der Keramik (Eisensilicid (Fe_3Si) und metallischem Eisen) bestimmt werden.

Surface-Initiated Anionic Polymerization of [1]Silaferrocenophanes for the Preparation of Colloidal Preceramic Materials

Johannes Ebert, Haiko Didzoleit, Claudia Fasel, Emanuel Ionescu, Ralf Riedel, Bernd Stühn, Markus Gallei*

A novel strategy for the preparation of poly(ferrocenylsilane) (PFS) immobilized on the surface of cross-linked polystyrene (PS) nanoparticles is reported. The ferrocene-containing core/shell architectures are shown to be excellent candidates as preceramic polymers yielding spherical ceramic materials consisting of iron silicide (Fe_3Si) and metallic iron after thermal treatment. For this purpose, dimethyl- and hydromethyl[1]silaferrocenophane monomers are polymerized by surface-initiated ring-opening polymerization upon taking advantage of residual vinylic moieties at the PS particle surface. A strategy for selective chain growth from the particle surface is developed without the formation of free PFS homopolymer in solution. The grafted particles are characterized using transmission electron microscopy (TEM) and dynamic light scattering (DLS). These particles are excellent precursors for ceramics as studied by thermogravimetric analysis (TGA). The composition of the ceramics is studied using X-ray diffraction (XRD) measurements, while the morphology is probed by scanning electron microscopy (SEM) revealing the original spherical shape of the precursor particles. Obtained ceramic materials—predominantly based on iron silicides—show ferromagnetic behavior as investigated by superconducting quantum interference device (SQUID) magnetization measurements at different temperatures.



1. Introduction

The design of surfaces featuring so-called stimuli-responsive polymers has spurred intensive research in the recent

past.^[1] By the application of external triggers, i.e., by changing the solvent, temperature, or light, surface properties have been influenced in a fast and efficient way for a manifold of novel functional materials comprising “smart surfaces.”^[2,3] Compared to these more common triggers, reports about responsive polymeric structures addressable by an electrical current or redox reagents are rather scarce. Within that field, however, metallopolymers based on ferrocene seem to be promising candidates due to recent advances in their synthetic protocols, which led to well-defined and also surface-anchored polymer architectures.^[4–9] Exemplarily, redox-responsive metallopolymers have been used for the release of a dye from redox-responsive nanocapsules,^[10–12] for switching the surface wettability and membrane gating by changing the polymer oxidation state,^[13–15] for addressing metallopolymer-based

J. Ebert, Dr. M. Gallei
Ernst-Berl Institut für Technische und Makromolekulare
Chemie, Technische Universität Darmstadt,
Alarich-Weiss-Straße 4, 64287, Darmstadt, Germany
E-mail: m.gallei@mc.tu-darmstadt.de
H. Didzoleit, Prof. B. Stühn
Institut für Experimentelle Physik Kondensierter Materie,
Technische Universität Darmstadt, Hochschulstraße 8, 64289,
Darmstadt, Germany
C. Fasel, Dr. E. Ionescu, Prof. R. Riedel
Materials Science Department, Technische Universität
Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 2, D-64287, Darmstadt,
Germany

colloidal crystal or inverse opal films,^[16,17] or for reversible activity modulation of immobilized catalysts.^[18] Noteworthy, a major breakthrough in synthetic pathways leading to a variety of novel applications for ferrocene-containing polymers was achieved by Manner's group for the ring-opening polymerization (ROP) of ansa-ferrocenophanes.^[19–21] Besides their redox-responsiveness, ferrocene compounds were investigated as feasible starting material for the preparation of ceramic precursors.^[22–26] Moreover, researchers investigated preceramic ferrocene-containing polymers for the controlled preparation of advanced ceramics due to the possibility of cross-linking reaction and hence increasing the ceramic yields. Following this strategy, different types of iron oxides and iron silicides with remarkably high and adjustable ceramic yields have been obtained for different applications.^[27–30] Well-structured nano-sized ceramics—predominantly comprising polymer and block copolymer films—could be obtained by using polyferrocenylsilanes (PFS) after pyrolysis as reported by the group of Manners.^[31–35]

In terms of synthetic strategies, living anionic polymerization of [1]silaferrocenophanes leading to PFS is the most common route for the preparation of well-defined ferrocene polymers.^[6] In order to gain access to spherical or hierarchically structured 3D architectures, various organic or inorganic (nano)particles have been functionalized by using the “grafting-from” methodology leading to considerably higher grafting densities compared to the ‘grafting-onto’ process due to sterical hindrance in the latter case.^[36,37] Controlled radical polymerization strategies, especially atom transfer radical polymerization (ATRP) routes, seem to be the most promising methods for decorating particles with polymer brushes. These methodologies lead to polymers precisely defined regarding their constitution, chain length, and molar masses. The first method reported for the preparation of PFS-based microspheres comprised a precipitation polymerization strategy.^[35] As another example, Ma et al. reported the synthesis of PFS-based capsules based on a layer-by-layer strategy.^[38] Amongst all synthetic protocols for strained cyclic monomers, anionic ROP has several advantages and enables one to synthesize precisely defined polymer architectures, e.g., block copolymers or graft polymers with excellent control over block compositions, constitution, and narrowly distributed molar masses.

In the present study, we report for the first time the surface-initiated anionic ROP of ring-strained [1]silaferrocenophanes from the surface of slightly cross-linked polystyrene (PS) particles. A strategy for the selective initiation exclusively from the particle surface is developed avoiding the formation of “free” ferrocene-containing polymer after the grafting from approach. The almost monodisperse nanoparticles featuring a metallopolymer shell are characterized using transmission electron microscopy

(TEM) and dynamic light scattering (DLS). Moreover, the metallopolymer particles are investigated regarding their thermal stability and capability of forming nonoxide ceramics after pyrolysis. Scanning electron microscopy (SEM) and superconducting quantum interference device (SQUID) measurements of the nanoparticles indicated a successful anionic grafting-from polymerization as a suitable preparative access to preceramic single-source spherical architectures. Due to the powerful synthetic “living” polymerization protocols described here, it is expected that surface-attached (preceramic) block copolymers or multi-stimuli-responsive architectures can be obtained in the near future. Such materials will unambiguously be of interest for novel metallopolymer-based sensing applications and for the preparation of advanced ceramics.

2. Results and Discussion

PS nanoparticles were used as substrate for surface-initiated anionic polymerization as well as sacrificial template for the iron-containing ceramic. PS particles were cross-linked with 10 wt% divinylbenzene (DVB). The pristine organic particles were used because of their convenient synthesis by using well-established seeded emulsion polymerization protocols leading to nearly monodisperse particles.^[30] These particles feature residual styrenic moieties at the surface due to the incomplete conversion of the second double bond of DVB. The particles were purified by precipitation, redispersing, and drying by azeotropic distillation with neat toluene. Once redispersed in dry toluene, these double bonds on the particle surface were capable of reacting with classical initiators for anionic polymerization, e.g., butyllithium. Following this strategy, surface-anchored styryl-anions could be obtained, which furthermore were used to initiate an anionic polymerization.^[39] Upon addition of a solution of dimethyl[1]silaferrocenophane 2 in tetrahydrofuran (THF) to a dispersion of PS particles treated with butyllithium, poly(ferrocenyldimethylsilane) (PFDMs)-grafted PS-nano particles were obtained (Figure 1). The particles were separated from free polymer, which was formed in solution by centrifugation and purified by three subsequent redispersion and centrifugation cycles.

In first attempts, butyllithium was used as initiator for the styrene activation. However, this led to the presence of additional free initiator in the dispersion, which again generated free PFDMs homopolymer (approximately 90% content of free polymer) in the particle dispersion (Sample PFDMs@PS-1). As result, only very low amounts of grafted polymer and hence a low-grafting efficiency for PFDMs was obtained. Nevertheless, size exclusion chromatography (SEC) revealed a narrow molecular weight distribution for the free PFDMs homopolymer,

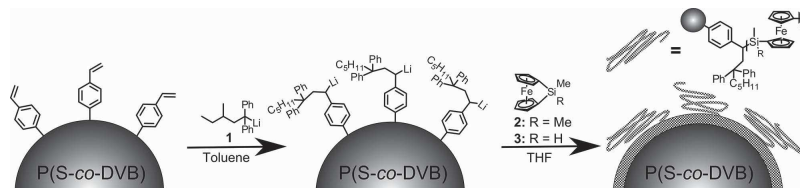


Figure 1. Synthesis of surface-grafted PFDMs on cross-linked PS particles by surface-initiated anionic polymerization.

which is typically for living anionic polymerization of monomer 2 (Figure S1, Supporting Information). It has to be mentioned that a small shoulder revealing twice the molar mass of the polymer main distribution appeared during SEC measurements maybe due to the presence of a small amount of oxygen during polymerization, which leads to chain coupling. To overcome the formation of PFDMs homopolymer by using this route, we used another initiator to ensure both an efficient nucleophilic addition at the styrenic moieties and additional drying technique of the pristine PS particles. The sterically demanding initiator diphenylhexyllithium 1 (DPHLi) was found to be an excellent candidate for this purpose. While DPHLi 1 is in general able to initiate the anionic polymerization of styrene, it cannot initiate the ROP of dimethyl[1]silaferrrocenophane 2, thus leading to the formation of polymer exclusively on the particle surface (Figure 1). By the addition of monomer 2, a PFDMs particle shell could be obtained as nucleophilic addition of butyllithium to the residual styrenic moieties led to a reactive initiator species for ROP of 2. After separation of the particles by centrifugation, free polymer could not be detected—neither by using optical nor gravimetric methods—in the supernatant. Exemplarily, two particle samples differing in reaction times, and thus in monomer conversion were investigated in more detail: one with lower FDMS conversion (PFDMs@PS-2, 6 h reaction time) and one with higher conversion (PFDMs@PS-3, 72 h reaction time). To allow further functionalization of the PFS-containing shell, e.g., by post-functionalization

with preceramic compounds or subsequent cross-linking reactions, we expanded this synthetic strategy to hydro-methyl[1]silaferrrocenophane (FHMDs, 3) monomer. Corresponding PFHMDs can be easily functionalized by using, for example, hydrosilylation chemistry, which will be part of ongoing work. In contrast to FDMS monomer 2, ROP of FHMDs monomer 3 can also be initiated by DPHLi as shown by the formation of free polymer (Figure S1, Supporting Information).

The diameter of the PS particles prior and after polymerization of FS monomer was determined by TEM and DLS measurements. Noteworthy, no free PFDMs was formed. While the orange color of the particles after purification by centrifugation and redispersion in THF clearly indicated successful grafting of PFDMs, the diameter in the solid state did not increase significantly (Table S1, Supporting Information).

However, while the bare PS particles featured a homogeneous shape (Figure 2A), the PFDMs-grafted particles showed a shell with a thickness of approximately 4 nm indicating the formation of a metallopolymer layer with a higher contrast during TEM measurements (Figure 2B). Noteworthy, compared to previous studies based on block copolymer morphologies of ferrocene-containing polymers,^[40–43] the contrast of the particle shell seems to be lower compared to the core particle. In this particular case, the overall contrast of the dense core/shell particle is high due to the PFS-shell but in the projection of the whole particle, the corresponding shell material is less and appears brighter. This effect has also been observed

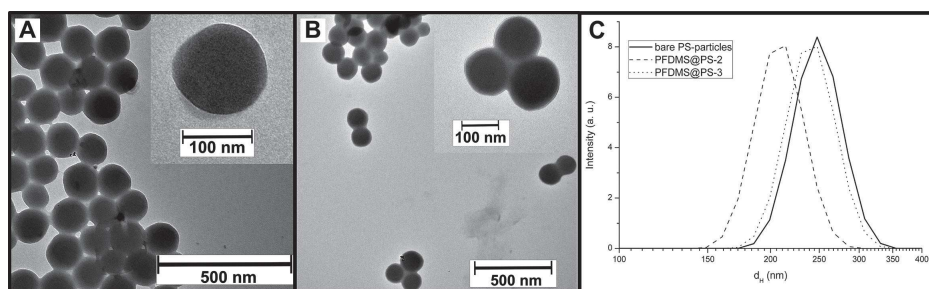


Figure 2. Characterization of PFDMs-grafted particles: TEM images of bare PS particles (A) and particles grafted with PFDMs (sample PFDMs@PS-3, B). Hydrodynamic radii distributions measured by DLS of bare PS particles and particles grafted with PFDMs (C).

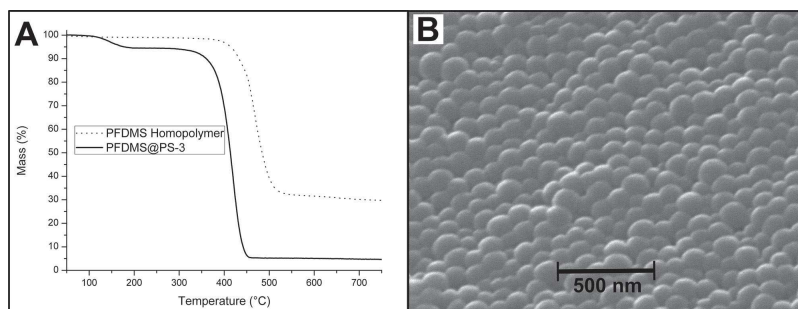


Figure 3. Exemplary TGA curves for PFDMS homopolymer (dotted line) and PFDMS-grafted particles (solid line) (A), SEM image of the ceramic obtained by pyrolysis of PFDMS-grafted particles (PFDMS@PS-2) (B).

for dense polyferrocenylmethacrylate brushes at the surface of PS particles.^[30]

DLS measurements of the particle dispersion in THF (Figure 2C) revealed a hydrodynamic diameter, d_H , of 247 nm for the bare PS particles. Surprisingly at first glance, a decreased d_H of 209 nm for the grafted particles PFDMS@PS-2 and 239 nm for the sample PFDMS@PS-3 was observed. An influence of light absorption due to the PFDMS shell was excluded since laser wavelength of the used setup and PFDMS absorption did not overlap. Also the grafted polymer shell will alter the refractive index of the sample, changing the fit parameters from the refractive index of PS to the refractive index of PFDMS only alters the hydrodynamic diameter approximately 0.5 nm. So we conclude that this apparent shrinkage of the particles upon polymer-grafting originated from an increase in cross-linking density during the initiation of the PS particles and thus leading to a decrease in particle swelling in good solvents. The styryl anions formed on the particle surface during initiation were able to react with neighboring styryl moieties at the particle surface. These additional intraparticle cross-links reduced the swelling ability of the PS particles and generated—after a prolonged reaction time in the absence of fresh monomer—aggregates that cannot be redispersed again. To probe the influence of additional cross-linking reactions during initiation on the swelling behavior of the PS particles, a sample of a PS particle dispersion was treated with DPHLi only and quenched with methanol. Subsequent DLS measurements revealed a tremendous decrease in stability of the particle dispersion compared to the original PS particle dispersion making DLS measurements impossible. The reduced stability of the particle dispersion and the appearance of large agglomerates compared to all other investigated polymer-grafted particles within this study, i.e., the bare PS particles as well as the PFDMS-grafted particles, supported the hypothesis of formation of additional cross-links during treatment with DPHLi.

The amount of the grafted PFDMS was calculated from thermogravimetric analysis (TGA) (Figure 3A). PFDMS homopolymer showed a ceramic yield of 31.5% when heated to 600 °C under argon. This value for the ceramic yield was used for the estimation of the amount of PFDMS grafted to the PS particles, which was found to be in the range of 17% to 24% (Table S1, Supporting Information). The estimated amount of PFDMS calculated from the shell thickness determined by TEM measurements was 16% for a shell thickness of 4 nm, which is in good agreement with the results obtained by TGA.

The formed ceramics were characterized using SEM, X-ray diffraction (XRD), and SQUID magnetometry. The microstructure of the formed ceramic was probed by SEM. Exemplarily, sample PFDMS@PS-2 revealed that the spherical shape and the narrow size distribution with only little shrinkage of the average diameter ($d_{SEM} = 110$ nm, as compared to 129 nm) for the template particles was maintained after thermal treatment (Figure 3B, Figure S2, Supporting Information).

The chemical structure of the final ceramic after thermal treatment at 670 °C was analyzed by using XRD. The XRD pattern appeared to consist of two series of peaks, which could be indexed on the basis of the known structure of Fe_3Si and metallic iron, with Fe_3Si being the major phase.^[44] Scattering at low angles was excluded from the analysis (see Figure 4).

Magnetic properties were determined by SQUID measurements at room temperature (300 K) and 5 K. The results of hysteresis loops are shown in Figure 4B. It can be concluded from these results that the sample showed different magnetic behavior at high and low temperature. The ceramized sample of PFDMS@PS-2 displayed a ferromagnetic behavior. The saturation magnetization was $M_s = 0.35$ emu g⁻¹ for both field directions at 300 K. The remanent magnetization is $M_r = 0.058$ emu g⁻¹, which was accompanied by a coercivity field of $H_C = 100$ Oe. At 5 K, the hysteresis showed a slightly different curve, which resulted in a saturation magnetization of $M_s = 0.5$ emu g⁻¹.

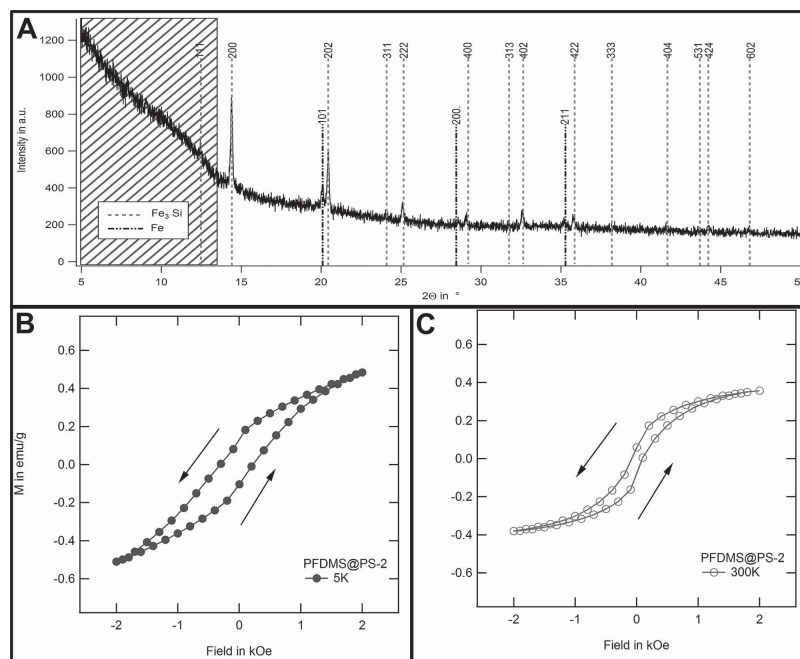


Figure 4. Characterization of PFDMS-derived ceramics: X-ray diffraction pattern of PFDMS-derived ceramic showing a mixture of metallic iron and Fe₃Si (A). Magnetization curves of the pyrolyzed PFDMS-grafted PS particles measured at 5 K (B) and 300 K (C).

The coercivity is $H_C = 250$ Oe and the corresponding remanent magnetization $M_r = 0.12$ emu g⁻¹.

3. Conclusion

Surface-initiated anionic ROP of [1]silaferrocenophanes was successfully adopted for the synthesis of PFS-functionalized PS particles. Suitable initiator groups on the surface of organic PS particles were generated by the reaction of residual vinyl groups with DPHLi as sterically hindered initiator enabling PS polymerization exclusively from the particle surface. The PFS-grafted particles were characterized using TEM measurements revealing the formation of a dense PFDMS shell. Furthermore, the ceramized core/shell ferrocene-containing particles were investigated. TGA revealed that ceramic yields of the particles ranged from 6% to 8% corresponding to weight fractions of PFDMS of 17%–25% at the preceramic particles, respectively. SEM measurements evidenced that the spherical shape could be preserved during ceramization. The formed ceramic materials were composed of Fe₃Si and metallic iron as shown by XRD measurements. SQUID magnetometry confirmed the ferromagnetic behavior of the final ceramic. The convenient particle modification with ferrocene-containing polymers, which discussed in the present work, is

expected to provide an excellent preparative access to a new platform of redox-responsive core/shell architectures. Due to the living character of the applied surface-initiated polymerization methodology, also block copolymer architectures will be accessible by this powerful route. These investigations are part of our ongoing studies. Moreover, the prepared preceramic particles were proven excellent precursors for iron silicides with metallic iron parts. We expect a manifold of potential applications in the field of sensing, photonics, and possibly for magnetic data storage devices for herein developed materials.

4. Experimental Section

4.1. Characterization Methods

Standard SEC was performed with THF as the mobile phase (flow rate 1 mL min⁻¹) on a SDV column set from PSS (SDV 1000, SDV 100 000, SDV 1 000 000) at 30 °C. Calibration was carried out using PS standards (from Polymer Standard Service, Mainz). TEM experiments were carried out on a Zeiss EM 10 electron microscope operating at 60 kV. SEM/EDS measurements were performed on a Philips XL30 FEG at an operating voltage of 20 kV. The samples were coated with 2 nm Cr and 14 nm Au using a Quorum Q300T D Sputtercoater. All shown images were recorded with a slow-scan CCD camera obtained from TRS (Tröndle) in

bright-field mode. Camera control was computer-aided using the ImageSP software from TRS. DLS measurements of the particle dispersions were performed on a Nanophox photon cross-correlation spectrometer (Sympatec), equipped with an He-Ne laser working at a wavelength of 632.8 nm. The experiments were carried out at an angle of 90° between 20 and 32 °C in THF. The autocorrelation functions were recorded and analyzed using the Windox 5 program package. Hydrodynamic radii distributions were calculated using the NNLS method. Magnetic properties of the calcinated PFS-grafted particles were characterized with a SQUID magnetometer from Quantum Design. Samples were placed in a gelatin capsule and brought into the magnetic field with a carbon straw positioning system. The measurements were done in a helium cooled Dewar within a temperature range from 5 K to 300 K at an applied field of 1000 Oersted (Oe) after an equilibration time of 10 min. The temperature-dependent susceptibility was measured with a cooling rate of 2.5 K min⁻¹. WAXS measurements were conducted using a Stoe Stadi P with Ge₁₁₁ as monochromator and a wavelength of $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.7093$ Å. A PSD Klein detector was used. For a qualitative analysis, the program Match! from crystal impact was used. The corresponding structures were taken from Crystallography Open Database. A quantitative analysis was partially performed by the program Full-Prof using the Rietveld refinement algorithm. TGA was measured using a STA429 (Netzsch Gerätebau GmbH, Selb/Bavaria). The experiments were carried out in TG/DTA mode with an Argon flow of 75 mL min⁻¹. PFDMs homopolymer was measured using a heating rate of 5 K min⁻¹, all other samples were measured with 10 K min⁻¹.

4.2. Reagents

All solvents and reagents were purchased from Alfa Aesar, Sigma Aldrich, Fisher Scientific, ABCR, and Merck and used as received unless otherwise stated. THF and toluene were distilled from sodium/benzophenone under reduced pressure (cryo-transfer) prior to the addition of 1,1-diphenylethylene (DPE) and n-butyllithium (n-BuLi) followed by a second cryo-transfer. All other solvents were of analytical grade and used as received. Dimethyl[1]silaferrocenophane^[45] and hydromethyl[1]silaferrocenophane^[46] were synthesized and purified described elsewhere. Deuterated solvents were purchased from Deutero GmbH, Kastellaun, Germany. All syntheses were carried out under an atmosphere of nitrogen using Schlenk techniques or a glovebox equipped with a Coldwell apparatus.

4.3. Exemplary Synthesis of PFDM-S-Grafted Polystyrene Particles

In an ampoule equipped with stirring bar, 300 mg of PS nanoparticles cross-linked with 10 wt% DVB was dried by threefold azeotropic distillation with dry toluene under high vacuum conditions, and subsequently dispersed in 30 mL toluene by sonication for 10 min. A solution of DPHLi in toluene (prepared by slow addition of 1.9 mL sec-BuLi (1.3 M in hexane, 2.5 mmol) to 0.45 mL (2.5 mmol) DPE in 5 mL toluene (the solution is 0.35 M) is added slowly to the particle dispersion until a slightly red color appears, typically 70 μ L DPHLi solution are needed. After stirring for

30 min at room temperature, a solution of 300 mg dimethyl[1]silaferrocenophane in 10 mL THF is added and the solution is stirred for 24 h. The reaction is terminated with methanol and the particle dispersion was centrifuged for 15 min at 12 000 rpm. To get rid of impurities and free homopolymer, the particles are dispersed in THF and again centrifuged. This step is repeated for at least three times followed by drying of the functionalized particles in vacuo.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements: The authors acknowledge the Landesoffensive zur Entwicklung Wissenschaftlich-Ökonomischer Exzellenz (LOEWE) of the State of Hesse through research initiative Soft Control for ongoing financial support. The authors thank Markus Mazurowski for supplying the PS particles, Christian Schäfer for help with the SEM measurements and Jean-Christoph Jaud from the Materials Science Department Darmstadt (group of Prof. W. Donner) for performing the XRD measurements.

Received: October 13, 2014; Revised: November 6, 2014;
Published online: December 15, 2014; DOI: 10.1002/marc.201400581

Keywords: anionic polymerizations; ceramic precursors; colloids; metallopolymers; stimuli-responsive polymers

- [1] D. Roy, J. N. Cambre, B. S. Sumerlin, *Prog. Polym. Sci.* 2010, 35, 278.
- [2] M. Ballauff, Y. Lu, *Polymer* 2007, 48, 1815.
- [3] T. P. Russell, *Science* 2002, 297, 964.
- [4] C. G. Hardy, J. Zhang, Y. Yan, L. Ren, C. Tang, *Prog. Polym. Sci.* 2014, 39, 1742.
- [5] F. H. Schacher, P. A. Ruper, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 7898.
- [6] J. Zhou, G. R. Whittell, I. Manners, *Macromolecules* 2014, 47, 3529.
- [7] A. S. Abd-El-Aziz, E. A. Strohm, *Polymer* 2012, 53, 4879.
- [8] A. S. Abd-El-Aziz, C. Agatemor, N. Etkin, *Macromol. Rapid Commun.* 2014, 35, 513.
- [9] M. Gallei, *Macromol. Chem. Phys.* 2014, 215, 699.
- [10] Y. Ma, W.-F. Dong, M. A. Hempenius, H. Möhwald, G. J. Vancso, *Nat. Mater.* 2006, 5, 724.
- [11] R. H. Staff, M. Gallei, M. Mazurowski, M. Rehahn, R. Berger, K. Landfester, D. Crespy, *ACS Nano* 2012, 6, 9042.
- [12] R. H. Staff, M. Gallei, K. Landfester, D. Crespy, *Macromolecules* 2014, 47, 4876.
- [13] J. Ebert, M. Gallei, C. Rüttiger, A. Brunsen, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, *Organometallics* 2013, 32, 5873.
- [14] J. Ebert, F. Krohm, C. Rüttiger, S. Kienle, H. Didzoleit, B. N. Balzer, T. Hugel, B. Stühn, M. Gallei, A. Brunsen, *Adv. Funct. Mater.* 2014, 24, 1591.
- [15] K. Zhang, X. Feng, X. Sui, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2014, DOI: 10.1002/anie.201408010.
- [16] D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C. G. Schäfer, B. Stühn, M. Gallei, *J. Mater. Chem. C* 2014, 2, 2583.

- [17] D. P. Puzzo, A. C. Arsenault, I. Manners, G. A. Ozin, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 943.
- [18] J. Ebert, J. Mersini, N. Vilbrandt, C. Lederle, M. Kraska, M. Gallei, B. Stühn, H. Plenio, M. Rehahn, *Macromolecules* 2013, 46, 4255.
- [19] G. R. Whittell, I. Manners, *Adv. Mater.* 2007, 19, 3439.
- [20] V. Bellas, M. Rehahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 5082.
- [21] K. Kulbaba, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* 2001, 22, 711.
- [22] K. C. Park, F. Wang, S. Morimoto, M. Fujishige, A. Morisako, X. Liu, Y. J. Kim, Y. C. Jung, I. Y. Jang, M. Endo, *Mater. Res. Bull.* 2009, 44, 1443.
- [23] G. M. Bhalerao, A. K. Sinha, H. Srivastava, A. K. Srivastava, *Appl. Phys. A* 2009, 95, 373.
- [24] A. Bhattacharjee, A. Roj, M. Roy, J. Kusz, P. Gütlich, *J. Mater. Sci.* 2012, 48, 2961.
- [25] D. Amara, S. Margel, *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 15764.
- [26] A. D. Russell, G. R. Whittell, M. F. Haddow, I. Manners, *Organometallics* 2014, 33, 5349.
- [27] D. Scheid, G. Cherkashin, E. Ionescu, M. Gallei, *Langmuir* 2014, 30, 1204.
- [28] M. Häußler, Q. Sun, K. Xu, J. W. Y. Lam, H. Dong, B. Z. Tang, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2005, 15, 67.
- [29] C. G. Hardy, L. Ren, S. Ma, C. Tang, *Chem. Commun.* 2013, 49, 4373.
- [30] M. Mazurewski, M. Gallei, J. Li, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, *Macromolecules* 2012, 45, 8970.
- [31] K. R. Thomas, A. Ionescu, J. Gwyther, I. Manners, C. H. W. Barnes, U. Steiner, E. Svaniah, *J. Appl. Phys.* 2011, 109, 073904.
- [32] L. Cao, J. A. Massey, M. A. Winnik, I. Manners, S. Rethmüller, F. Banhart, J. P. Spatz, M. Möller, *Adv. Fund. Mater.* 2003, 13, 271.
- [33] S. B. Glendenning, S. Han, N. Coombs, C. Paquet, M. S. Rayat, D. Grozea, P. M. Brodersen, R. N. S. Sodhi, C. M. Yip, Z.-H. Lu, I. Manners, *Adv. Mater.* 2004, 16, 291.
- [34] K. Temple, K. Kulbaba, K. N. Power-Billard, I. Manners, K. A. Leach, T. Xu, T. P. Russell, C. J. Hawker, *Adv. Mater.* 2003, 15, 297.
- [35] K. Kulbaba, A. Cheng, A. Bartole, S. Greenberg, R. Resendes, N. Coombs, A. Safa-Sefat, J. E. Greedan, H. D. H. Stöver, G. A. Ozin, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 12522.
- [36] R. C. Advincula, *J. Dispersion Sci. Technol.* 2003, 24, 343.
- [37] R. Barbey, L. Lavanant, D. Paripovic, N. Schüwer, C. Sugnaux, S. Tugulu, H.-A. Klok, *Chem. Rev.* 2009, 109, 5437.
- [38] Y. Ma, W.-F. Dong, E. S. Kooij, M. A. Hempenius, H. Möhwald, G. J. Vancso, *Soft Matter* 2007, 3, 889.
- [39] M. Gallei, J. Li, J. Ebert, M. Mazurewski, A. Schönberger, C. Schmidt, B. Stühn, M. Rehahn, *Polymers* 2013, 5, 284.
- [40] M. Gallei, S. Tockner, R. Klein, M. Rehahn, *Macromol. Rapid Commun.* 2010, 31, 889.
- [41] M. Gallei, R. Klein, M. Rehahn, *Macromolecules* 2010, 43, 1844.
- [42] M. Gallei, B. V. K. J. Schmidt, R. Klein, M. Rehahn, *Macromol. Rapid Commun.* 2009, 30, 1463.
- [43] R. G. H. Lammertink, M. A. Hempenius, E. L. Thomas, G. J. Vancso, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1999, 37, 1009.
- [44] M. Schütte, R. Wartchow, M. Binnewies, *Z. für Anorg. Allg. Chem.* 2003, 629, 1846.
- [45] C. Kloninger, M. Rehahn, *Macromolecules* 2004, 37, 1720.
- [46] D. Foucher, R. Ziembinski, R. Petersen, J. Pudelski, M. Edwards, Y. Ni, J. Massey, C. R. Jaeger, G. J. Vancso, I. Manners, *Macromolecules* 1994, 27, 3992.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung neuer Synthesemethoden zur Herstellung von oberflächenverankerten ferrocenhaltigen Polymeren. Diese Polymere können durch Redox-Prozesse in ihren Eigenschaften geschaltet werden und ermöglichen so die Herstellung von neuen „intelligenten“ Oberflächen. Diese Oberflächen können durch einen elektrochemischen Stimulus in ihren makroskopischen Eigenschaften einfach und schnell geschaltet werden und bieten damit Anwendungen in vielen Bereichen. Da sich die Eigenschaften des oxidierten und reduzierten Zustandes von Ferrocen stark unterscheiden, sind große Auswirkungen auf die Oberflächeneigenschaften zu erwarten.

Die Synthese der oberflächenverankerten ferrocenhaltigen Polymere gelang unter Ausnutzung lebender und kontrollierter Polymerisationen. Anschließend wurden die erhaltenen Materialien hinsichtlich ihres Anwendungspotentials zur Modulation von Oberflächeneigenschaften, sowie der Permeabilität von Stoffen durch bspw. poröse Materialien untersucht. In dem letzten Abschnitt der Arbeit wurden diese Stimuli-responsiven Polymere unter Erhalt der -von polymeren Templaten vorgegebenen- Struktur in Keramiken umgewandelt.

Für die Synthese von Oberflächen-verankerten ferrocenhaltigen Polymeren wurden drei unterschiedliche Methoden verwendet. Zum einen wurde ein sogenannter „grafting to“ Ansatz verfolgt, um Polyvinylferrocen (PVFc) an Siliciumdioxid-Oberflächen anzubinden, weiterhin wurde Poly(2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate) (PFcMA) mittels oberflächeninitiiert „Atom Transfer Radical Polymerization“ (SI-ATRP), eine kontrolliert radikalische Polymerisationsmethode, an verschiedene Oberflächen gebunden. Als dritte Methode wurde die oberflächeninitiierte anionische ringöffnende Polymerisation von [1]Silaferrocenophanen zur Modifizierung von Polystyrol-Partikeln mit Polyferrocenyilsilanen (PFS) etabliert.

Ausgehend von der literaturbekannten lebenden anionischen Polymerisation von Vinylferrocen wurde eine Methode zur Herstellung von PVFc-Ketten, die auf Oberflächen immobilisiert werden können, entwickelt. Erstmals gelang es definierte PVFc-Makromoleküle mit einer Triethoxysilan-Endgruppe herzustellen. Dies wurde durch Reaktion des carbanionischen Kettenendes mit Tetraethoxysilan ($\text{Si}(\text{OEt})_4$) erreicht. Über Gelpermeationschromatographie (GPC), NMR-Spektroskopie und insbesondere Matrix-Assisted-Laser-Desorption Time-of-Flight Massenspektrometrie (MALDI-ToF-MS) konnte gezeigt werden, dass dies mit einer Effizienz von 95% erfolgte. Diese PVFc-Ketten mit einer Triethoxysilan-Endgruppe (PVFc-TEOS) konnten im Weiteren in einem „grafting to“ Schritt an Siliciumdioxid-Nanopartikel, flache Siliciumdioxid-Oberflächen, sowie mesoporöse Siliciumdioxid-Membranen angebunden werden. Mit dieser Methode konnten -bisher in dieser Form bisher nicht bekannte- Redox-aktive Materialien aus Siliciumdioxid und PVFc hergestellt werden.

Erstmalig wurde weiterhin die SI-ATRP von FcMA zur Funktionalisierung von flachen Silicium-Substraten und mesoporösen Siliciumdioxid-Membranen eingesetzt. Dazu wurde zuerst auf diesen Oberflächen durch Reaktion mit 3-(2-Bromisobutyrate)propyl-trichlorosilan ein Initiator angebunden. Ausgehend von diesem Initiator konnten definierte PFcMA-Bürsten hergestellt werden. Durch Variation der Polymerisationszeit konnte die Schichtdicke eingestellt werden, wie mittels Ellipsometrie und Röntgenreflektometrie gezeigt werden konnte.

Als dritte Methode wurde die oberflächeninitiierte anionische Polymerisation von [1]Silaferrocenophanen entwickelt. Erstmalig konnte diese Methode zur Polymerisation eines metallhalti-

gen Monomers eingesetzt werden. Dabei wurden mit Divinylbenzol vernetzte PS-Partikel als Substrate eingesetzt. Durch Reaktion von Diphenylhexyllithium mit auf der Oberfläche der Partikeln vorhandenen Styrylgruppen wurden Styrylanionen auf der Oberfläche erzeugt. Diese Styrylanionen wurden anschließend als Initiatoren für die ringöffnende Polymerisation von Dimethyl[1]silaferrocenophan und Hydromethyl[1]silaferrocenophan eingesetzt. Die erhaltenen Kern-Schale-Partikel wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie und Dynamischer Lichtstreuung charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass die gegrasteten Partikel einen kleineren hydrodynamischen Radius als die ursprünglichen PS-Partikel aufweisen, dies konnte durch eine zusätzliche Vernetzung der Partikel während der Initiierung durch Polymerisation der Styrylgruppen erklärt werden.

Die über diese Methoden hergestellten neuartigen Materialien wurden hinsichtlich ihres redox-responsiven Verhalten untersucht. Mittels Cyclovoltammetrie konnte gezeigt werden, dass diese Polymere über eine große Anzahl an Oxidations-Reduktionszyklen stabil sind. Weiterhin wurde nachgewiesen, dass die Schicht aus ferrocenhaltigen Polymeren unter Einfluss von Oxidationsmitteln stark quillt, wie mittels dynamischer Lichtstreuung herausgefunden wurde. Diese starke Zunahme des hydrodynamischen Radius wird dadurch verursacht, dass durch die Oxidation positive Ladungen auf der Polymerkette erzeugt werden wodurch es zu einem starken Quellen aufgrund des Polyelektrolyteffektes kommt.

Erstmals konnten ferrocenhaltige Polymere zur Schaltung der Benetzbarkeit von Oberflächen eingesetzt werden. Im reduzierten Zustand sind diese Materialien sehr hydrophob (Wasserkontaktwinkel von 88° bis 104°). Wobei generell gesagt werden kann, dass PVFc hydrophober als PFCMA, sowie eine dickere Schicht hydrophober als eine dünnere Schicht ist. Nach Oxidation sind diese Oberflächen hydrophil (Wasserkontaktwinkel von 70° bis 35°), wobei hier zum einen ein Einfluss des Oxidationsmittels und zum anderen ein Einfluss der Schichtdicke beobachtet wurde. Die hydrophilste Oberfläche wurde mit der höchsten Schichtdicke und Eisen(III)chlorid als Oxidationsmittel beobachtet. Da dickere Schichten sowohl den Kontaktwinkel im reduzierten Zustand erhöhen und im oxidierten Zustand senken, wurde eine außerordentlich große Änderung des Kontaktwinkels von 70° beobachtet.

Schaltbare, katalytisch aktive Materialien konnten durch Koimmobilisierung von PVFc-TEOS und einem Grubbs-II-Typ Olefinmetathesekatalysator erzeugt werden. Durch Oxidation des ferrocenhaltigen Polymers kann die Zugänglichkeit des Katalysators moduliert werden. Während die Partikel im reduzierten Zustand Norbornen mittels Ringöffnungsmetathese polymerisieren, sind sie im oxidierten Zustand nicht aktiv und die Polymerisation von Norbornen kann durch Zugabe eines Reduktionsmittels gestartet werden. Das Konzept, die Aktivität eines Katalysators indirekt durch Modulation der Permeabilität einer Schicht aus Redox-aktive Polymere zu schalten, konnte erstmals im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich umgesetzt werden. Gegenüber dem Stand der Technik, ermöglicht es eine Kontrolle über die katalytischen Aktivität ohne eine -synthetisch aufwendige- Modifizierung des katalytisch aktiven Zentrums.

Auch gelang im Rahmen dieser Arbeit erstmals die Schaltung der Ionen-selektiven Permeabilität von mesoporösen Siliciumdioxid-Membranen mittels oberflächenverankerten ferrocenhaltigen Polymeren. Während im reduzierten Zustand die Permeabilität sowohl für Kationen als auch für Anionen im Vergleich zu einer nicht funktionalisierten Membran aufgrund der hydrophoben Polymere verringert ist, kann im oxidierten Zustand aufgrund der positiven Ladung eine gesteigerte Durchlässigkeit für Anionen beobachtet werden, während Kationen von der Membran ausgeschlossen werden.

Neuartige magnetische kolloidale Keramiken konnten weiterhin durch Pyrolyse von PS/PFS-Kern- Schale-Partikeln hergestellt werden. Diese Keramiken wurden mittels Röntgen- diffraktometrie (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Magnetometrie charakterisiert. Mittels XRD konnte die gezeigt werden, dass die Keramik aus Eisensilicid (Fe_3Si) und metallischem Eisen besteht. Die partikuläre Struktur bleibt während des Keramisierungsprozesses erhalten und die Keramik zeigt ein ferromagnetisches Verhalten.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass im Zuge dieser Arbeit zahlreiche neuartige Methoden zur Herstellung von -bisher synthetisch nicht zugänglichen- oberflächenverankerten ferrocenhaltigen Polymeren entwickelt wurden. Die mit diesen Methoden hergestellten Materialien zeigen herausragende redox-responsive Eigenschaften. Es gelang durch Redox-Prozesse beispielsweise die Benetzbarkeit dieser Materialien von hydrophob zu hydrophil zu schalten. Es konnte außerdem ein neues Konzept zur Steuerung der Aktivität von immobilisierten Katalysatoren entwickelt werden. Dabei wird die katalytische Aktivität indirekt durch Modulation der Permeabilität der, den Katalysator bedeckenden, Polymerschicht gesteuert. Das Potential dieses Ansatzes liegt nicht nur in der einfachen Übertragung auf andere Katalysatoren, da der Mechanismus der Schaltung unabhängig vom katalytisch aktiven Zentrum ist, es bietet auch die Möglichkeit die Selektivität zu steuern, da im reduzierten Zustand unpolare Moleküle die Polymerschicht passieren können, während im oxidierten Zustand eine Selektivität für polare Substratmoleküle gegeben sein sollte.

Weiterhin gelang es erstmals die Permselectivität von Membranen mit Redox-responsiven Polymeren zu schalten. Diese Ergebnisse ermöglichen die Konstruktion von neuen elektrochemisch schaltbaren Membranen. Es gelang außerdem magnetische kolloidale Keramiken aus den, im Rahmen dieser Arbeit erstmals zugänglichen, immobilisierten Polymeren herzustellen.

Das Anwendungsfeld der hergestellten immobilisierten ferrocenhaltigen Polymere reicht von Sensoren und Aktuatoren, über die Photonik, bis hin zur Mikrofluidik oder der magnetischen Datenspeicherung. Es sind aber auch Anwendungen im medizinischen Bereich denkbar, wie der kontrollierten Freisetzung medizinischer Wirkstoffe oder zur Steuerung der Zelladhäsion.

Bisher wurde der Redox-Stimulus mittels chemischer Oxidations- und Reduktionsmitteln adressiert, für viele Anwendungen wäre aber eine direkte Adressierung durch elektrischen Strom wünschenswert. In Cyclovoltammetrie-Experimenten konnte gezeigt werden, dass dies prinzipiell möglich ist. Jedoch ist die Immobilisierung auf elektrisch leitfähigen Substraten notwendig, um eine elektrische Schaltung in den untersuchten Anwendungen zu erreichen. Die entsprechende Anwendung der entwickelten Syntheseprotokolle auf diese Substrate steht noch aus.

Zusätzliches Potential liegen in der Immobilisierung von komplexeren Polymerstrukturen, wie z.B. Blockcopolymere oder verzweigte Polymere. Durch die Verankerung solcher Strukturen, die verschiedene Funktionen in einem Polymer vereinen, wird die Kombinationen des Redox-Stimulus mit anderen Stimuli oder funktionalen Einheiten ermöglicht. Da die entwickelten Syntheseprotokolle auf lebenden Polymerisationsmethoden aufbauen, sollten solche Strukturen mit den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methoden leicht zugänglich sein.

Literatur

- [1] W. H. Brattain, *Science*, 1957, **126**, 151–153.
- [2] G. Ertl, *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47**, 3524–3535.
- [3] N. S. a. T. C. USA, *Nanostructure Science and Technology – A Worldwide Study*, 1999,
- [4] A. Alrifaiy, O. A. Lindahl and K. Ramser, *Polymers*, 2012, **4**, 1349–1398.
- [5] C.-M. Ho and Y.-C. Tai, *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1998, **30**, 579–612.
- [6] H. Stone, A. Stroock and A. Ajdari, *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2004, **36**, 381–411.
- [7] D. Wouters and U. S. Schubert, *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, **43**, 2480–2495.
- [8] M. Knez, K. Nielsch and L. Niinistö, *Advanced Materials*, 2007, **19**, 3425–3438.
- [9] C. Nicosia and J. Huskens, *Materials Horizons*, 2013, **1**, 32–45.
- [10] J. Teyssier, S. V. Saenko, D. van der Marel and M. C. Milinkovitch, *Nature Communications*, 2015, **6**, year.
- [11] G. Richter, *Stoffwechselphysiologie der Pflanzen*, Georg Thieme, Stuttgart, 1976.
- [12] V. T. Natarajan, P. Ganju, A. Ramkumar, R. Grover and R. S. Gokhale, *Nature Chemical Biology*, 2014, **10**, 542–551.
- [13] T. Sun, G. Qing, B. Su and L. Jiang, *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 2909–2921.
- [14] X. Hou, H. Zhang and L. Jiang, *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51**, 5296–5307.
- [15] K. Liu, Y. Tian and L. Jiang, *Progress in Materials Science*, 2013, **58**, 503–564.
- [16] R. Vendamme, N. Schüwer and W. Eevers, *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, **131**, n/a–n/a.
- [17] D. B. Guan, Z. Y. Cai, Y. Jiang, S. J. Wang, H. An, G. Sun, X. M. Qiu and W. G. Yao, *Applied Mechanics and Materials*, 2013, **475-476**, 1325–1328.
- [18] F. Liu and M. W. Urban, *Progress in Polymer Science*, 2010, **35**, 3–23.
- [19] C. Bischof, A. Bauer, W. Possart, R. Kapelle and R. D. Schulze, *Acta Polymerica*, 1989, **40**, 214–221.
- [20] Y. G. Takei, T. Aoki, K. Sanui, N. Ogata, Y. Sakurai and T. Okano, *Macromolecules*, 1994, **27**, 6163–6166.
- [21] Y.-Q. Song, J. Sheng, M. Wei and X.-B. Yuan, *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, **78**, 979–985.

-
- [22] M. Morra, E. Occhiello and F. Garbassi, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1992, **149**, 290–294.
- [23] H. J. Lee, Y. Nakayama and T. Matsuda, *Macromolecules*, 1999, **32**, 6989–6995.
- [24] S. Guo, L. Shen and L. Feng, *Polymer*, 2001, **42**, 1017–1022.
- [25] X. Gong, L. Dai, H. J. Griesser and A. W. H. Mau, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2000, **38**, 2323–2332.
- [26] R. Tadmor, J. Janik, J. Klein and L. J. Fetters, *Physical Review Letters*, 2003, **91**, 115503.
- [27] A. Galuschko, L. Spirin, T. Kreer, A. Johner, C. Pastorino, J. Wittmer and J. Baschnagel, *Langmuir*, 2010, **26**, 6418–6429.
- [28] L. Spirin, A. Galuschko, T. Kreer, A. Johner, J. Baschnagel and K. Binder, *The European Physical Journal E*, 2010, **33**, 307–311.
- [29] T. Moro, Y. Takatori, K. Ishihara, T. Konno, Y. Takigawa, T. Matsushita, U.-i. Chung, K. Nakamura and H. Kawaguchi, *Nature Materials*, 2004, **3**, 829–836.
- [30] J. Klein, *Science*, 2009, **323**, 47–48.
- [31] R. Barbey, L. Lavanant, D. Paripovic, N. Schüwer, C. Sugnaux, S. Tugulu and H.-A. Klok, *Chemical Reviews*, 2009, **109**, 5437–5527.
- [32] L. Zhai, *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**, 7148–7160.
- [33] S. Peng and B. Bhushan, *RSC Advances*, 2012, **2**, 8557–8578.
- [34] A. Mizutani, A. Kikuchi, M. Yamato, H. Kanazawa and T. Okano, *Biomaterials*, 2008, **29**, 2073–2081.
- [35] P. Jain, G. L. Baker and M. L. Bruening, *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2009, **2**, 387–408.
- [36] T. Kawai, K. Saito and W. Lee, *Journal of Chromatography B*, 2003, **790**, 131–142.
- [37] W. Senaratne, L. Andruzzi and C. K. Ober, *Biomacromolecules*, 2005, **6**, 2427–2448.
- [38] M. van der Waarden, *Journal of Colloid Science*, 1951, **6**, 443–449.
- [39] E. L. Mackor, *Journal of Colloid Science*, 1951, **6**, 492–495.
- [40] E. L. Mackor and J. H. van der Waals, *Journal of Colloid Science*, 1952, **7**, 535–550.
- [41] E. J. Clayfield and E. C. Lumb, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1966, **22**, 269–284.
- [42] E. J. Clayfield and E. C. Lumb, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1966, **22**, 285–293.
- [43] S. Alexander, *Journal de Physique*, 1977, **38**, 983–987.
- [44] P. G. de Gennes, *Macromolecules*, 1980, **13**, 1069–1075.
- [45] A. N. Semenov, *Sov Phys JETP-USSR*, 1985, **61**, 733.

-
- [46] S. M. Bhattacharjee, A. Giacometti and A. Maritan, *arXiv:1308.2414 [cond-mat]*, 2013.
- [47] B. Nienhuis, *Physical Review Letters*, 1982, **49**, 1062–1065.
- [48] W. J. Brittain and S. Minko, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2007, **45**, 3505–3512.
- [49] L. Wenning, M. Müller and K. Binder, *EPL (Europhysics Letters)*, 2005, **71**, 639.
- [50] M. S. Kent, *Macromolecular Rapid Communications*, 2000, **21**, 243–270.
- [51] T. Wu, K. Efimenko and J. Genzer, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124**, 9394–9395.
- [52] J. X. Zheng, H. Xiong, W. Y. Chen, K. Lee, R. M. Van Horn, R. P. Quirk, B. Lotz, E. L. Thomas, A.-C. Shi and S. Z. D. Cheng, *Macromolecules*, 2006, **39**, 641–650.
- [53] S. T. Milner, *Science*, 1991, **251**, 905–914.
- [54] T. Cosgrove, T. G. Heath, K. Ryan and T. L. Crowley, *Macromolecules*, 1987, **20**, 2879–2882.
- [55] M. Tirrell, S. Patel and G. Hadziioannou, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1987, **84**, 4725–4728.
- [56] E. Parsonage, M. Tirrell, H. Watanabe and R. G. Nuzzo, *Macromolecules*, 1991, **24**, 1987–1995.
- [57] B. Zhao and W. J. Brittain, *Progress in Polymer Science*, 2000, **25**, 677–710.
- [58] J. Rühe and W. Knoll, *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 2002, **42**, 91–138.
- [59] K. Kato, E. Uchida, E.-T. Kang, Y. Uyama and Y. Ikada, *Progress in Polymer Science*, 2003, **28**, 209–259.
- [60] R. C. Advincula, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2003, **24**, 343–361.
- [61] G. K. Jennings and E. L. Brantley, *Advanced Materials*, 2004, **16**, 1983–1994.
- [62] B. Radhakrishnan, R. Ranjan and W. J. Brittain, *Soft Matter*, 2006, **2**, 386–396.
- [63] R. Advincula, in *Surface-Initiated Polymerization I*, ed. R. Jordan, Springer Berlin Heidelberg, 2006, pp. 107–136.
- [64] M. R. Buchmeiser, in *Surface-Initiated Polymerization I*, ed. R. Jordan, Springer Berlin Heidelberg, 2006, pp. 137–171.
- [65] C. M. Hui, J. Pietrasik, M. Schmitt, C. Mahoney, J. Choi, M. R. Bockstaller and K. Matyjaszewski, *Chemistry of Materials*, 2014, **26**, 745–762.
- [66] B. Ebeling, F. Ehlers and P. Vana, *Nachrichten aus der Chemie*, 2014, **62**, 24–28.
- [67] A. C. Balazs, C. Singh, E. Zhulina, S.-S. Chern, Y. Lyatskaya and G. Pickett, *Progress in Surface Science*, 1997, **55**, 181–269.

-
- [68] O. N. Oliveira, R. M. Iost, J. R. Siqueira, F. N. Crespilho and L. Caseli, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**, 14745–14766.
- [69] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo and G. M. Whitesides, *Chemical Reviews*, 2005, **105**, 1103–1169.
- [70] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica - Ralph K. Iler*, Wiley, New York, 1979.
- [71] C. Haensch, S. Hoepfner and U. S. Schubert, *Chemical Society Reviews*, 2010, **39**, 2323–2334.
- [72] R. A. Evans, *Australian Journal of Chemistry*, 2007, **60**, 384–395.
- [73] D. Beyer, T. M. Bohanon, W. Knoll, H. Ringsdorf, G. Elender and E. Sackmann, *Langmuir*, 1996, **12**, 2514–2518.
- [74] X. Yang, J. Shi, S. Johnson and B. Swanson, *Langmuir*, 1998, **14**, 1505–1507.
- [75] O. Prucker, C. A. Naumann, J. Rühe, W. Knoll and C. W. Frank, *Journal of the American Chemical Society*, 1999, **121**, 8766–8770.
- [76] H. Schenderlein, A. Voss, R. W. Stark and M. Biesalski, *Langmuir*, 2013, **29**, 4525–4534.
- [77] K. Matyjaszewski and A. H. E. M  ller, *Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications*, Wiley VCH, 2009.
- [78] Y. Tran, P. Auroy and L.-T. Lee, *Macromolecules*, 1999, **32**, 8952–8964.
- [79] V. Koutsos, E. W. van der Vegte, E. Pelletier, A. Stamouli and G. Hadziioannou, *Macromolecules*, 1997, **30**, 4719–4726.
- [80] V. Koutsos, E. W. van der Vegte and G. Hadziioannou, *Macromolecules*, 1999, **32**, 1233–1236.
- [81] P. Mansky, Y. Liu, E. Huang, T. P. Russell and C. Hawker, *Science*, 1997, **275**, 1458–1460.
- [82] R. Laible and K. Hamann, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1975, **48**, 97–133.
- [83] G. Boven, M. L. C. M. Oosterling, G. Challa and A. Jan Schouten, *Polymer*, 1990, **31**, 2377–2383.
- [84] O. Prucker and J. Rühe, *Macromolecules*, 1998, **31**, 602–613.
- [85] O. Prucker and J. Rühe, *Macromolecules*, 1998, **31**, 592–601.
- [86] T. Sugawara and T. Matsuda, *Macromolecules*, 1994, **27**, 7809–7814.
- [87] S. Minko, A. Sidorenko, M. Stamm, G. Gafijchuk, V. Senkovsky and S. Voronov, *Macromolecules*, 1999, **32**, 4532–4538.
- [88] C. M. Homenick, G. Lawson and A. Adronov, *Polymer Reviews*, 2007, **47**, 265–290.
- [89] M. K. Brinks and A. Studer, *Macromolecular Rapid Communications*, 2009, **30**, 1043–1057.

-
- [90] W. R. Hertler, D. Y. Sogah and F. P. Boettcher, *Macromolecules*, 1990, **23**, 1264–1268.
- [91] M. Szwarc, *Nature*, 1956, **178**, 1168–1169.
- [92] M. Szwarc, M. Levy and R. Milkovich, *Journal of the American Chemical Society*, 1956, **78**, 2656–2657.
- [93] N. Tsubokawa, T. Yoshihara and Y. Sone, *Colloid and Polymer Science*, 1991, **269**, 324–330.
- [94] R. Jordan, A. Ulman, J. F. Kang, M. H. Rafailovich and J. Sokolov, *Journal of the American Chemical Society*, 1999, **121**, 1016–1022.
- [95] R. P. Quirk and R. T. Mathers, *Polymer Bulletin*, 2001, **45**, 471–477.
- [96] Q. Zhou, X. Fan, C. Xia, J. Mays and R. Advincula, *Chemistry of Materials*, 2001, **13**, 2465–2467.
- [97] R. Advincula, Q. Zhou, M. Park, S. Wang, J. Mays, G. Sakellariou, S. Pispas and N. Hadjichristidis, *Langmuir*, 2002, **18**, 8672–8684.
- [98] Q. Zhou, S. Wang, X. Fan, R. Advincula and J. Mays, *Langmuir*, 2002, **18**, 3324–3331.
- [99] X. Fan, Q. Zhou, C. Xia, W. Cristofoli, J. Mays and R. Advincula, *Langmuir*, 2002, **18**, 4511–4518.
- [100] O. Kir and W. H. Binder, *European Polymer Journal*, 2013, **49**, 3078–3088.
- [101] G. Moad, E. Rizzardo and S. H. Thang, *Accounts of Chemical Research*, 2008, **41**, 1133–1142.
- [102] W. A. Braunecker and K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science*, 2007, **32**, 93–146.
- [103] S. Edmondson, V. L. Osborne and W. T. S. Huck, *Chemical Society Reviews*, 2004, **33**, 14–22.
- [104] V. Sciannansea, R. Jérôme and C. Detrembleur, *Chemical Reviews*, 2008, **108**, 1104–1126.
- [105] R. B. Grubbs, *Polymer Reviews*, 2011, **51**, 104–137.
- [106] J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes and B. Charleux, *Progress in Polymer Science*, 2013, **38**, 63–235.
- [107] J. Chiefari, Y. K. B. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo and S. H. Thang, *Macromolecules*, 1998, **31**, 5559–5562.
- [108] S. Perrier and P. Takolpuckdee, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2005, **43**, 5347–5393.
- [109] G. Moad, E. Rizzardo and S. H. Thang, *Australian Journal of Chemistry*, 2005, **58**, 379–410.
- [110] G. Moad, E. Rizzardo and S. H. Thang, *Polymer*, 2008, **49**, 1079–1131.

-
- [111] J.-S. Wang and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 1995, **28**, 7901–7910.
- [112] T. E. Patten and K. Matyjaszewski, *Advanced Materials*, 1998, **10**, 901–915.
- [113] V. Coessens, T. Pintauer and K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science*, 2001, **26**, 337–377.
- [114] T. Pintauer and K. Matyjaszewski, *Chemical Society Reviews*, 2008, **37**, 1087–1097.
- [115] M. Mazurowski, K. Sondergeld, J. Elbert, C. J. Kim, J. Li, H. Frielinghaus, M. Gallei, B. Stühn and M. Rehahn, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2013, **214**, 1094–1106.
- [116] M. Baum and W. J. Brittain, *Macromolecules*, 2002, **35**, 610–615.
- [117] X. Huang and M. J. Wirth, *Analytical Chemistry*, 1997, **69**, 4577–4580.
- [118] M. Ejaz, S. Yamamoto, K. Ohno, Y. Tsujii and T. Fukuda, *Macromolecules*, 1998, **31**, 5934–5936.
- [119] K. Matyjaszewski, P. J. Miller, N. Shukla, B. Immaraporn, A. Gelman, B. B. Luokala, T. M. Siclovan, G. Kickelbick, T. Vallant, H. Hoffmann and T. Pakula, *Macromolecules*, 1999, **32**, 8716–8724.
- [120] J. Pyun, T. Kowalewski and K. Matyjaszewski, *Macromolecular Rapid Communications*, 2003, **24**, 1043–1059.
- [121] C. J. Fristrup, K. Jankova and S. Hvilsted, *Soft Matter*, 2009, **5**, 4623–4634.
- [122] D. J. Siegwart, J. K. Oh and K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science*, 2012, **37**, 18–37.
- [123] D. Roy, J. N. Cambre and B. S. Sumerlin, *Progress in Polymer Science*, 2010, **35**, 278–301.
- [124] P. Schattling, F. D. Jochum and P. Theato, *Polymer Chemistry*, 2013, **5**, 25–36.
- [125] F. D. Jochum and P. Theato, *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**, 7468–7483.
- [126] W. L. Zhang and H. J. Choi, *Polymers*, 2014, **6**, 2803–2818.
- [127] E. Lallana and N. Tirelli, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2013, **214**, 143–158.
- [128] E. S. Gil and S. M. Hudson, *Progress in Polymer Science*, 2004, **29**, 1173–1222.
- [129] I. Dimitrov, B. Trzebicka, A. H. E. Müller, A. Dworak and C. B. Tsvetanov, *Progress in Polymer Science*, 2007, **32**, 1275–1343.
- [130] H. G. Schild, *Progress in Polymer Science*, 1992, **17**, 163–249.
- [131] J.-F. Lutz, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, **46**, 3459–3470.
- [132] F. A. Plamper, M. Ruppel, A. Schmalz, O. Borisov, M. Ballauff and A. H. E. Müller, *Macromolecules*, 2007, **40**, 8361–8366.
- [133] C. Pietsch, R. Hoogenboom and U. S. Schubert, *Polymer Chemistry*, 2010, **1**, 1005–1008.
- [134] J. Seuring and S. Agarwal, *Macromolecular Rapid Communications*, 2012, **33**, 1898–1920.

-
- [135] S. Dai, P. Ravi and K. C. Tam, *Soft Matter*, 2009, **5**, 2513–2533.
- [136] M. Zrínyi, *Colloid and Polymer Science*, 2000, **278**, 98–103.
- [137] G. Filipcsei, I. Csetneki, A. Szilágyi and M. Zrínyi, in *Oligomers - Polymer Composites - Molecular Imprinting*, Springer Berlin Heidelberg, 2007, pp. 137–189.
- [138] G. Filipcsei, J. Fehér and M. Zrínyi, *Journal of Molecular Structure*, 2000, **554**, 109–117.
- [139] Z. Mahimwalla, K. G. Yager, J.-i. Mamiya, A. Shishido, A. Priimagi and C. J. Barrett, *Polymer Bulletin*, 2012, **69**, 967–1006.
- [140] M. Rini, A.-K. Holm, E. T. J. Nibbering and H. Fidder, *Journal of the American Chemical Society*, 2003, **125**, 3028–3034.
- [141] T. Shiga, in *Neutron Spin Echo Spectroscopy Viscoelasticity Rheology*, Springer Berlin Heidelberg, 1997, pp. 131–163.
- [142] S. Y. Kim, H. S. Shin, Y. M. Lee and C. N. Jeong, *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, **73**, 1675–1683.
- [143] Kulkarni Rv and Biswanath S, *Journal of applied biomaterials & biomechanics : JABB*, 2006, **5**, 125–139.
- [144] A. K. Bajpai, S. K. Shukla, S. Bhanu and S. Kankane, *Progress in Polymer Science*, 2008, **33**, 1088–1118.
- [145] S. J. Kim, H. I. Kim, S. R. Shin and S. I. Kim, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, **92**, 915–919.
- [146] S. J. Kim, S. G. Yoon, Y. H. Lee and S. I. Kim, *Polymer International*, 2004, **53**, 1456–1460.
- [147] S. J. Kim, S. J. Park, S. M. Lee, Y. M. Lee, H. C. Kim and S. I. Kim, *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, **89**, 890–894.
- [148] S. Jeong, S. Jun Park, M.-S. Shin and S. I. Kim, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, **86**, 2290–2295.
- [149] H. I. Kim, B. K. Gu, M. K. Shin, S.-J. Park, S.-G. Yoon, I.-Y. Kim, S. I. Kim and S.-J. Kim, author, 2005, pp. 447–453.
- [150] L. Yao and S. Krause, *Macromolecules*, 2003, **36**, 2055–2065.
- [151] S. J. Kim, S. G. Yoon, S. M. Lee, S. H. Lee and S. I. Kim, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, **91**, 3613–3617.
- [152] L. Barsi, A. Büki, D. Szabó and M. Zrínyi, in *Gels*, ed. M. Zrínyi, Steinkopff, 1996, pp. 57–63.
- [153] J. Pyun, *Polymer Reviews*, 2007, **47**, 231–263.
- [154] D. Szabó, G. Szeghy and M. Zrínyi, *Macromolecules*, 1998, **31**, 6541–6548.
- [155] D. Szabó, I. Czakó-Nagy, M. Zrínyi and A. Vértés, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, **221**, 166–172.

-
- [156] P. Y. Keng, I. Shim, B. D. Korth, J. F. Douglas and J. Pyun, *ACS Nano*, 2007, **1**, 279–292.
- [157] M. Czaun, L. Hevesi, M. Takafuji and H. Ihara, *Chemical Communications*, 2008, 2124–2126.
- [158] S. E. Bowles, W. Wu, T. Kowalewski, M. C. Schalnatz, R. J. Davis, J. E. Pemberton, I. Shim, B. D. Korth and J. Pyun, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129**, 8694–8695.
- [159] P. M. Xulu, G. Filipcsei and M. Zrínyi, *Macromolecules*, 2000, **33**, 1716–1719.
- [160] K. Oyaizu and H. Nishide, *Advanced Materials*, 2009, **21**, 2339–2344.
- [161] J. Roncali, *Chemical Reviews*, 1992, **92**, 711–738.
- [162] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha and J. H. Lee, *Progress in Polymer Science*, 2009, **34**, 783–810.
- [163] L.-X. Wang, X.-G. Li and Y.-L. Yang, *Reactive and Functional Polymers*, 2001, **47**, 125–139.
- [164] C. D. Vo, G. Kilcher and N. Tirelli, *Macromolecular Rapid Communications*, 2009, **30**, 299–315.
- [165] H. Logtenberg and W. R. Browne, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2012, **11**, 233–243.
- [166] D. J. Phillips and M. I. Gibson, *Chemical Communications*, 2012, **48**, 1054–1056.
- [167] P. R. Andres and U. S. Schubert, *Advanced Materials*, 2004, **16**, 1043–1068.
- [168] M. Chiper, R. Hoogenboom and U. S. Schubert, *Macromolecular Rapid Communications*, 2009, **30**, 565–578.
- [169] B. Happ, A. Winter, M. D. Hager and U. S. Schubert, *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**, 2222–2255.
- [170] M. Rosenblum, H. M. Nugent, K.-S. Jang, M. M. Labes, W. Cahalane, P. Klemarczyk and W. M. Reiff, *Macromolecules*, 1995, **28**, 6330–6342.
- [171] A. S. Abd-El-Aziz, C. Agatemor and N. Etkin, *Macromolecular Rapid Communications*, 2014, n/a–n/a.
- [172] M. Gallei, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2014, **215**, 699–704.
- [173] T. Janoschka, M. D. Hager and U. S. Schubert, *Advanced Materials*, 2012, **24**, 6397–6409.
- [174] K. Nakahara, S. Iwasa, M. Satoh, Y. Morioka, J. Iriyama, M. Suguro and E. Hasegawa, *Chemical Physics Letters*, 2002, **359**, 351–354.
- [175] G. Hauffman, J. Rolland, J.-P. Bourgeois, A. Vlad and J.-F. Gohy, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2013, **51**, 101–108.
- [176] T. Janoschka, A. Teichler, A. Krieg, M. D. Hager and U. S. Schubert, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2012, **50**, 1394–1407.
- [177] S. Komaba, T. Tanaka, T. Ozeki, T. Taki, H. Watanabe and H. Tachikawa, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 6212–6217.

-
- [178] L. Bugnon, C. J. H. Morton, P. Novak, J. Vetter and P. Nesvadba, *Chemistry of Materials*, 2007, **19**, 2910–2914.
- [179] M. Suguro, A. Mori, S. Iwasa, K. Nakahara and K. Nakano, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2009, **210**, 1402–1407.
- [180] T. Suga, H. Konishi and H. Nishide, *Chemical Communications*, 2007, 1730–1732.
- [181] R. H. Baughman, J. F. Wolf, H. Eckhardt and L. W. Shacklette, *Synthetic Metals*, 1988, **25**, 121–137.
- [182] Y. Andreu, S. de Marcos, J. R. Castillo and J. Galbán, *Talanta*, 2005, **65**, 1045–1051.
- [183] Y. Zou, L. Sun and F. Xu, *Talanta*, 2007, **72**, 437–442.
- [184] B. P. Jelle, G. Hagen, S. M. Hesjevik and R. Ødegård, *Materials Science and Engineering: B*, 1992, **13**, 239–241.
- [185] J.-H. Sung, S.-J. Kim and K.-H. Lee, *Journal of Power Sources*, 2004, **126**, 258–267.
- [186] R. J. Tseng, J. Huang, J. Ouyang, R. B. Kaner and Yang, *Nano Letters*, 2005, **5**, 1077–1080.
- [187] D. L. Pile and A. C. Hillier, *Journal of Membrane Science*, 2002, **208**, 119–131.
- [188] L.-P. Lv, Y. Zhao, N. Vilbrandt, M. Gallei, A. Vimalanandan, M. Rohwerder, K. Landfester and D. Crespy, *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**, 14198–14205.
- [189] E. Block, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1992, **31**, 1135–1178.
- [190] H. J. Forman, J. M. Fukuto and M. Torres, *American Journal of Physiology - Cell Physiology*, 2004, **287**, C246–C256.
- [191] C. C. Winterbourn and M. B. Hampton, *Free Radical Biology and Medicine*, 2008, **45**, 549–561.
- [192] A. Fava, A. Ilceto and E. Camera, *Journal of the American Chemical Society*, 1957, **79**, 833–838.
- [193] R. Bird, T. Freemont and B. R. Saunders, *Soft Matter*, 2012, **8**, 1047–1057.
- [194] N. V. Tsarevsky and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2005, **38**, 3087–3092.
- [195] A. N. Zelikin, Q. Li and F. Caruso, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 2655–2661.
- [196] S. Kommareddy and M. Amiji, *Bioconjugate Chemistry*, 2005, **16**, 1423–1432.
- [197] J. A. Yoon, J. Kamada, K. Koynov, J. Mohin, R. Nicolaÿ, Y. Zhang, A. C. Balazs, T. Kowalewski and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2012, **45**, 142–149.
- [198] U. Lafont, H. van Zeijl and S. van der Zwaag, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, **4**, 6280–6288.
- [199] A. Rekondo, R. Martin, A. R. d. Luzuriaga, G. Cabañero, H. J. Grande and I. Odriozola, *Materials Horizons*, 2014, **1**, 237–240.

-
- [200] A. Napoli, N. Tirelli, G. Kilcher and A. Hubbell, *Macromolecules*, 2001, **34**, 8913–8917.
- [201] M. Irimia-Vladu and J. W. Fergus, *Synthetic Metals*, 2006, **156**, 1401–1407.
- [202] H. Kudo, S. Makino, A. Kameyama and T. Nishikubo, *Macromolecules*, 2005, **38**, 5964–5969.
- [203] H. Kudo, K. Sato and T. Nishikubo, *Macromolecules*, 2010, **43**, 9655–9659.
- [204] A. Napoli, M. Valentini, N. Tirelli, M. Müller and J. A. Hubbell, *Nature Materials*, 2004, **3**, 183–189.
- [205] G. Kilcher, C. Duckham and N. Tirelli, *Langmuir*, 2007, **23**, 12309–12317.
- [206] P. Carampin, E. Lallana, J. Laliturai, S. C. Carroccio, C. Puglisi and N. Tirelli, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2012, **213**, 2052–2061.
- [207] N. Ma, Y. Li, H. Ren, H. Xu, Z. Li and X. Zhang, *Polymer Chemistry*, 2010, **1**, 1609–1614.
- [208] I. Manners, *Synthetic Metal-Containing Polymers*, John Wiley & Sons, 2006.
- [209] C. G. Hardy, J. Zhang, Y. Yan, L. Ren and C. Tang, *Progress in Polymer Science*, 2014, **39**, 1742–1796.
- [210] Q. Zeng, A. McNally, T. E. Keyes and R. J. Forster, *Electrochimica Acta*, 2008, **53**, 7033–7038.
- [211] X. Bao, Q. Zhao, H. Wang, K. Liu and D. Qiu, *Inorganic Chemistry Communications*, 2013, **38**, 88–91.
- [212] R. Toth and A. F. Taylor, *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, 2006, **31**, 59–115.
- [213] J. Delgado, Y. Zhang, B. Xu and I. R. Epstein, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, **115**, 2208–2215.
- [214] R. Yoshida, T. Sakai, S. Ito and T. Yamaguchi, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124**, 8095–8098.
- [215] R. Yoshida, T. Takahashi, T. Yamaguchi and H. Ichijo, *Journal of the American Chemical Society*, 1996, **118**, 5134–5135.
- [216] R. Yoshida, M. Tanaka, S. Onodera, T. Yamaguchi and E. Kokufuta, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000, **104**, 7549–7555.
- [217] S. Sasaki, S. Koga, R. Yoshida and T. Yamaguchi, *Langmuir*, 2003, **19**, 5595–5600.
- [218] P. Nguyen, P. Gómez-Elipé and I. Manners, *Chemical Reviews*, 1999, **99**, 1515–1548.
- [219] R. D. A. Hudson, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2001, **637–639**, 47–69.
- [220] Charles U. Pittman Jr, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2005, **15**, 33–55.
- [221] I. Manners, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2011, **696**, 1146–1149.

-
- [222] C. G. Hardy, L. Ren, J. Zhang and C. Tang, *Israel Journal of Chemistry*, 2012, **52**, 230–245.
- [223] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 6th edn., 2008.
- [224] D. H. Evans, *Chemical Reviews*, 2008, **108**, 2113–2144.
- [225] M. I. Giannotti, H. Lv, Y. Ma, M. P. Steenvoorden, A. R. Overweg, M. Roerdink, M. A. Hempenius and G. J. Vancso, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2005, **15**, 527–540.
- [226] Y. Ma, W.-F. Dong, M. A. Hempenius, H. Möhwald and G. Julius Vancso, *Nature Materials*, 2006, **5**, 724–729.
- [227] M. A. Hempenius, C. Cirimi, F. L. Savio, J. Song and G. J. Vancso, *Macromolecular Rapid Communications*, 2010, **31**, 772–783.
- [228] M. Mazurowski, M. Gallei, J. Li, H. Didzoleit, B. Stühn and M. Rehahn, *Macromolecules*, 2012, **45**, 8970–8981.
- [229] L. Ren, C. G. Hardy, S. Tang, D. B. Doxie, N. Hamidi and C. Tang, *Macromolecules*, 2010, **43**, 9304–9310.
- [230] L. Ren, C. G. Hardy and C. Tang, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 8874–8875.
- [231] J. Zhang, L. Ren, C. G. Hardy and C. Tang, *Macromolecules*, 2012, **45**, 6857–6863.
- [232] A. S. Abd-El-Aziz and I. Manners, *Wiley: Frontiers in Transition Metal-Containing Polymers* Alaa S. Abd-El-Aziz, Ian Manners, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, NJ, 2006.
- [233] G. R. Whittell and I. Manners, *Advanced Materials*, 2007, **19**, 3439–3468.
- [234] X. Wang and R. McHale, *Macromolecular Rapid Communications*, 2010, **31**, 331–350.
- [235] S. K. Yang, A. V. Ambade and M. Weck, *Chemical Society Reviews*, 2010, **40**, 129–137.
- [236] F. Jäkle, *Chemical Reviews*, 2010, **110**, 3985–4022.
- [237] A. O. Moughton and R. K. O'Reilly, *Macromolecular Rapid Communications*, 2010, **31**, 37–52.
- [238] P. Y. Keng, B. Y. Kim, I.-B. Shim, R. Sahoo, P. E. Veneman, N. R. Armstrong, H. Yoo, J. E. Pemberton, M. M. Bull, J. J. Griebel, E. L. Ratcliff, K. G. Nebesny and J. Pyun, *ACS Nano*, 2009, **3**, 3143–3157.
- [239] J. B. Beck, J. M. Ineman and S. J. Rowan, *Macromolecules*, 2005, **38**, 5060–5068.
- [240] X. Wang, K. Cao, Y. Liu, B. Tsang and S. Liew, *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**, 3399–3402.
- [241] A. S. Abd-El-Aziz, P. O. Shipman, B. N. Boden and W. S. McNeil, *Progress in Polymer Science*, 2010, **35**, 714–836.

-
- [242] A. S. Abd-El-Aziz and I. Manners, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2005, **15**, 157–195.
- [243] A. S. Abd-El-Aziz and E. A. Strohm, *Polymer*, 2012, **53**, 4879–4921.
- [244] I. Manners, *Science*, 2001, **294**, 1664–1666.
- [245] M. Venturi, S. Serroni, A. Juris, S. Campagna and V. Balzani, in *Dendrimers*, ed. F. Vogtle, Springer-Verlag Berlin, Berlin, 1998, vol. 197, pp. 193–228.
- [246] F. S. Arimoto and A. C. Haven, *Journal of the American Chemical Society*, 1955, **77**, 6295–6297.
- [247] W. J. Patterson, S. P. McManus and C. U. Pittman, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1974, **12**, 837–850.
- [248] C. U. Pittman, J. C. Lai, D. P. Vanderpool, M. Good and R. Prado, *Macromolecules*, 1970, **3**, 746–754.
- [249] K. Sonogashira, S. Takahashi and N. Hagihara, *Macromolecules*, 1977, **10**, 879–880.
- [250] E. W. Neuse and H. Rosenberg, *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 1970, **4**, 1–145.
- [251] C. Vadapalli, *Inorganic and organometallic polymers.*, Springer, New York, 2005.
- [252] G. R. Newkome, E. He and C. N. Moorefield, *Chemical Reviews*, 1999, **99**, 1689–1746.
- [253] R. P. Kingsborough and T. M. Swager, in *Progress in Inorganic Chemistry*, ed. K. D. Karlin, John Wiley & Sons, Inc., 1999, pp. 123–231.
- [254] B. J. Holliday and T. M. Swager, *Chemical Communications*, 2005, 23–36.
- [255] U. S. Schubert and C. Eschbaumer, *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, **41**, 2892–2926.
- [256] H. Hofmeier and U. S. Schubert, *Chemical Society Reviews*, 2004, **33**, 373–399.
- [257] H. Hofmeier and U. S. Schubert, *Chemical Communications*, 2005, 2423–2432.
- [258] D. Astruc, J.-C. Blais, M.-C. Daniel, V. Martinez, S. Nlate and J. Ruiz, *Macromolecular Symposia*, 2003, **196**, 1–25.
- [259] A. S. Abd-El-Aziz, *Macromolecular Rapid Communications*, 2002, **23**, 995–1031.
- [260] F. Herbst, D. Döhler, P. Michael and W. H. Binder, *Macromolecular Rapid Communications*, 2013, **34**, 203–220.
- [261] B. Sandmann, S. Bode, M. D. Hager and U. S. Schubert, in *Hierarchical Macromolecular Structures: 60 Years after the Staudinger Nobel Prize II*, ed. V. Percec, Springer International Publishing, 2013, pp. 239–257.
- [262] B. Sandmann, B. Happ, S. Kupfer, F. H. Schacher, M. D. Hager and U. S. Schubert, *Macromolecular Rapid Communications*, 2015, **36**, 604–609.
- [263] G. Mera, M. Gallei, S. Bernard and E. Ionescu, *Nanomaterials*, 2015, **5**, 468–540.

-
- [264] R. Corriu, P. Gerbier, C. Guérin and B. Henner, *Angewandte Chemie*, 1992, **104**, 1228–1230.
- [265] R. J. P. Corriu, N. Devylder, C. Guerin, B. Henner and A. Jean, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1996, **509**, 249–257.
- [266] M. Häußler, Q. Sun, K. Xu, J. W. Y. Lam, H. Dong and B. Z. Tang, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2005, **15**, 67–81.
- [267] M. Häußler, J. W. Y. Lam, R. Zheng, H. Dong, H. Tong and B. Z. Tang, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2006, **15**, 519–526.
- [268] Q. Sun, J. W. Y. Lam, K. Xu, H. Xu, J. A. K. Cha, P. C. L. Wong, G. Wen, X. Zhang, X. Jing, F. Wang and B. Z. Tang, *Chemistry of Materials*, 2000, **12**, 2617–2624.
- [269] Q. Sun, K. Xu, H. Peng, R. Zheng, M. Häussler and B. Z. Tang, *Macromolecules*, 2003, **36**, 2309–2320.
- [270] M. J. MacLachlan, M. Ginzburg, N. Coombs, T. W. Coyle, N. P. Raju, J. E. Greedan, G. A. Ozin and I. Manners, *Science*, 2000, **287**, 1460–1463.
- [271] K. Liu, S. B. Clendenning, L. Friebe, W. Y. Chan, Zhu, M. R. Freeman, G. C. Yang, C. M. Yip, D. Grozea, Z.-H. Lu and I. Manners, *Chemistry of Materials*, 2006, **18**, 2591–2601.
- [272] M. K. Corbierre, J. Beerens, J. Beauvais and R. B. Lennox, *Chemistry of Materials*, 2006, **18**, 2628–2631.
- [273] B. F. G. Johnson, K. M. Sanderson, D. S. Shephard, D. Ozkaya, W. Zhou, H. Ahmed, M. D. R. Thomas, L. Gladden and M. Mantle, *Chemical Communications*, 2000, 1317–1318.
- [274] J. Rickerby, A. Simon, C. Jeynes, T. J. Morgan and J. H. G. Steinke, *Chemistry of Materials*, 2006, **18**, 2489–2498.
- [275] P. W. Cyr, D. A. Rider, K. Kulbaba and I. Manners, *Macromolecules*, 2004, **37**, 3959–3961.
- [276] S. B. Clendenning, S. Aouba, M. S. Rayat, D. Grozea, J. B. Sorge, P. M. Brodersen, R. N. S. Sodhi, Z. H. Lu, C. M. Yip, M. R. Freeman, H. E. Ruda and I. Manners, *Advanced Materials*, 2004, **16**, 215–+.
- [277] R. G. H. Lammertink, M. A. Hempenius, V. Z.-H. Chan, E. L. Thomas and G. J. Vancso, *Chemistry of Materials*, 2001, **13**, 429–434.
- [278] J. Y. Cheng, C. A. Ross, V. Z. H. Chan, E. L. Thomas, R. G. H. Lammertink and G. J. Vancso, *Advanced Materials*, 2001, **13**, 1174–+.
- [279] J. Lu, D. Chamberlin, D. A. Rider, M. Liu, I. Manners and T. P. Russell, *Nanotechnology*, 2006, **17**, 5792.
- [280] A. D. Pomogailo, *Kinetics and Catalysis*, 2004, **45**, 61–104.
- [281] M. Weck and C. W. Jones, *Inorganic Chemistry*, 2007, **46**, 1865–1875.
- [282] S. Kobayashi and H. Miyamura, *The Chemical Record*, 2010, **10**, 271–290.

-
- [283] B. Heurtefeu, C. Bouilhac, r. Cloutet, D. Taton, A. Deffieux and H. Cramail, *Progress in Polymer Science*, 2011, **36**, 89–126.
- [284] D. A. Durkee, H. B. Eitouni, E. D. Gomez, M. W. Ellsworth, A. T. Bell and N. P. Balsara, *Advanced Materials*, 2005, **17**, 2003–2006.
- [285] T. J. Ohara, R. Rajagopalan and A. Heller, *Analytical Chemistry*, 1994, **66**, 2451–2457.
- [286] D. J. Caruana and A. Heller, *Journal of the American Chemical Society*, 1999, **121**, 769–774.
- [287] N. Gajovic, G. Binyamin, A. Warsinke, F. W. Scheller and A. Heller, *Analytical Chemistry*, 2000, **72**, 2963–2968.
- [288] D. W. Schmidtke and A. Heller, *Analytical Chemistry*, 1998, **70**, 2149–2155.
- [289] R. Resendes, A. Berenbaum, G. Stojevic, F. Jäkle, A. Bartole, F. Zamanian, G. Dubois, C. Hersom, K. Balmain and I. Manners, *Advanced Materials*, 2000, **12**, 327–330.
- [290] A. Bartole-Scott, A. Berenbaum, R. Resendes, I. Manners, G. Dubois and K. G. Balmain, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2006, **15**, 485–495.
- [291] B. J. Holliday, T. B. Stanford and T. M. Swager, *Chemistry of Materials*, 2006, **18**, 5649–5651.
- [292] C.-L. Ho and W.-Y. Wong, *Coordination Chemistry Reviews*, 2011, **255**, 2469–2502.
- [293] E. Holder, B. M. W. Langeveld and U. S. Schubert, *Advanced Materials*, 2005, **17**, 1109–1121.
- [294] H. Nishihara, T. Hirao, K. Aramaki and K. Aoki, *Synthetic Metals*, 1997, **84**, 935–936.
- [295] P. W. Cyr, M. Tzolov, I. Manners and E. H. Sargent, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2003, **204**, 915–921.
- [296] M. Tzolov, P. W. Cyr, E. H. Sargent and I. Manners, *The Journal of Chemical Physics*, 2004, **120**, 1990–1996.
- [297] P. W. Cyr, E. J. D. Klem, E. H. Sargent and I. Manners, *Chemistry of Materials*, 2005, **17**, 5770–5773.
- [298] Q. Lin, B. Yang, J. Li, X. Meng and J. Shen, *Polymer*, 2000, **41**, 8305–8309.
- [299] C. Paquet, P. W. Cyr, E. Kumacheva and I. Manners, *Chemical Communications*, 2004, 234–235.
- [300] C. Paquet, P. W. Cyr, E. Kumacheva and I. Manners, *Chemistry of Materials*, 2004, **16**, 5205–5211.
- [301] M. E. Wright, E. G. Toplikar, R. F. Kubin and M. D. Seltzer, *Macromolecules*, 1992, **25**, 1838–1839.
- [302] M. E. Wright, E. G. Toplikar, H. S. Lackritz and J. T. Kerney, *Macromolecules*, 1994, **27**, 3016–3022.

-
- [303] P. G. Lacroix, W. Lin and G. K. Wong, *Chemistry of Materials*, 1995, **7**, 1293–1298.
- [304] S. Guha, C. C. Frazier, P. L. Porter, K. Kang and S. E. Finberg, *Optics Letters*, 1989, **14**, 952–954.
- [305] S. Takahashi, E. Murata, M. Kariya, K. Sonogashira and N. Hagihara, *Macromolecules*, 1979, **12**, 1016–1018.
- [306] K. Hanabusa, C. Kobayashi, T. Koyama, E. Masuda, H. Shirai, Y. Kondo, K. Takemoto, E. Iizuka and N. Hojo, *Die Makromolekulare Chemie*, 1986, **187**, 753–761.
- [307] C. Carfagna, U. Caruso, A. Roviello and A. Sirigu, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 1987, **8**, 345–351.
- [308] M. Altmann, V. Enkelmann, G. Lieser and U. H. F. Bunz, *Advanced Materials*, 1995, **7**, 726–728.
- [309] X.-H. Liu, D. W. Bruce and I. Manners, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1997, **548**, 49–56.
- [310] U. Caruso, A. Roviello, A. Sirigu and C. Troise, *Macromolecules*, 1998, **31**, 1439–1445.
- [311] S. Senthil and P. Kannan, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2002, **40**, 2256–2263.
- [312] Y. Gao and J. M. Shreeve, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2005, **43**, 974–983.
- [313] T. J. Kealy and P. L. Pauson, *Nature*, 1951, **168**, 1039–1040.
- [314] S. A. Miller, J. A. Tebboth and J. F. Tremaine, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1952, 632–635.
- [315] P. Laszlo and R. Hoffmann, *Angewandte Chemie*, 2000, **112**, 127–128.
- [316] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting and R. B. Woodward, *Journal of the American Chemical Society*, 1952, **74**, 2125–2126.
- [317] E. Fischer and W. Pfab, *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences*, 1952, **7**, 377–379.
- [318] P. Stepnicka, *Ferrocenes*, Wiley VCH, 2008.
- [319] A. Togni, *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, John Wiley & Sons, 2008.
- [320] K. Heinze and H. Lang, *Organometallics*, 2013, **32**, 5623–5625.
- [321] 1994.
- [322] S. S. Braga and A. M. S. Silva, *Organometallics*, 2013, **32**, 5626–5639.
- [323] D. O. Cowan, J. Park, C. U. Pittman, Y. Sasaki, T. K. Mukherjee and N. A. Diamond, *Journal of the American Chemical Society*, 1972, **94**, 5110–5112.

-
- [324] D. E. Leyden, J. C. Lennox Jr. and C. U. Pittman Jr., *Analytica Chimica Acta*, 1973, **64**, 143–146.
- [325] C. Pittman, P. Grube and R. Hanes, *Journal of Paint Technology*, 1974, **46**, 35–40.
- [326] J. C. U. Pittman, Y. Sasaki and T. K. Mukherjee, *Chemistry Letters*, 1975, **4**, 383–386.
- [327] M. D. Rausch and D. J. Ciappenelli, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1967, **10**, 127–136.
- [328] M. D. Rausch, P. V. Roling and A. Siegel, *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*, 1970, 502–503.
- [329] P. V. Roling and M. D. Rausch, *The Journal of Organic Chemistry*, 1972, **37**, 729–732.
- [330] M. D. Rausch, G. A. Moser and C. F. Meade, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1973, **51**, 1–11.
- [331] L. Bednarik, R. Gohdes and E. Neuse, *Transition Metal Chemistry*, 1977, **2**, 212–214.
- [332] E. W. Neuse and L. Bednarik, *Macromolecules*, 1979, **12**, 187–195.
- [333] T. Yamamoto, K.-I. Sanechika, A. Yamamoto, M. Katada, I. Motoyama and H. Sano, *Inorganica Chimica Acta*, 1983, **73**, 75–82.
- [334] P. Park, A. J. Lough and D. A. Foucher, *Macromolecules*, 2002, **35**, 3810–3818.
- [335] S. Yajima and M. Omori, *Nature*, 1977, **267**, 823–825.
- [336] C. Simionescu, T. Lixandru, L. Ttaru, I. Mazilu and M. Văţ, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1982, **238**, 363–381.
- [337] R. Knapp, U. Velten and M. Rehahn, *Polymer*, 1998, **39**, 5827–5838.
- [338] H. Plenio, J. Hermann and A. Sehring, *Chemistry – A European Journal*, 2000, **6**, 1820–1829.
- [339] D. A. Foucher, B. Z. Tang and I. Manners, *Journal of the American Chemical Society*, 1992, **114**, 6246–6248.
- [340] V. Bellas and M. Rehahn, *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, **46**, 5082–5104.
- [341] D. A. Rider and I. Manners, *Polymer Reviews*, 2007, **47**, 165–195.
- [342] W. Finckh, B. Z. Tang, D. A. Foucher, D. B. Zamble, R. Ziembinski, A. Lough and I. Manners, *Organometallics*, 1993, **12**, 823–829.
- [343] Y. Ni, R. Rulken, J. K. Pudelski and I. Manners, *Macromolecular Rapid Communications*, 1995, **16**, 637–641.
- [344] N. P. Reddy, H. Yamashita and M. Tanaka, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1995, 2263–2264.
- [345] K. Temple, F. Jäkle, J. B. Sheridan and I. Manners, *Journal of the American Chemical Society*, 2001, **123**, 1355–1364.

-
- [346] P. Gómez-Elipse, R. Resendes, P. M. Macdonald and I. Manners, *Journal of the American Chemical Society*, 1998, **120**, 8348–8356.
- [347] R. Resendes, J. Massey, H. Dorn, M. A. Winnik and I. Manners, *Macromolecules*, 2000, **33**, 8–10.
- [348] R. Resendes, J. A. Massey, K. Temple, L. Cao, K. N. Power-Billard, M. A. Winnik and I. Manners, *Chemistry – A European Journal*, 2001, **7**, 2414–2424.
- [349] F. H. Schacher, J. Elbert, S. K. Patra, S. F. M. Yusoff, M. A. Winnik and I. Manners, *Chemistry-a European Journal*, 2012, **18**, 517–525.
- [350] R. Rulken, Y. Ni and I. Manners, *Journal of the American Chemical Society*, 1994, **116**, 12121–12122.
- [351] Y. Ni, R. Rulken and I. Manners, *Journal of the American Chemical Society*, 1996, **118**, 4102–4114.
- [352] C. Kloninger and M. Rehahn, *Macromolecules*, 2004, **37**, 1720–1727.
- [353] U. Datta and M. Rehahn, *Macromolecular Rapid Communications*, 2004, **25**, 1615–1622.
- [354] C. Kloninger and M. Rehahn, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2007, **208**, 833–840.
- [355] H. Wang, M. A. Winnik and I. Manners, *Macromolecules*, 2007, **40**, 3784–3789.
- [356] N. McGrath, F. H. Schacher, H. Qiu, S. Mann, M. A. Winnik and I. Manners, *Polymer Chemistry*, 2014, **5**, 1923–1929.
- [357] M. Tanabe, G. W. M. Vandermeulen, W. Y. Chan, P. W. Cyr, L. Vanderark, D. A. Rider and I. Manners, *Nature Materials*, 2006, **5**, 467–470.
- [358] G. S. Smith, S. K. Patra, L. Vanderark, S. Saithong, J. P. H. Charmant and I. Manners, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2010, **211**, 303–312.
- [359] L. Chabanne, I. Matas, S. K. Patra and I. Manners, *Polymer Chemistry*, 2011, **2**, 2651–2660.
- [360] M. Erhard, K. Lam, M. Haddow, G. R. Whittell, W. E. Geiger and I. Manners, *Polymer Chemistry*, 2014, **5**, 1264–1274.
- [361] N. Jeong, W. Chan, A. Lough, M. Haddow and I. Manners, *Chemistry – A European Journal*, 2008, **14**, 1253–1263.
- [362] S. Baljak, A. D. Russell, S. C. Binding, M. F. Haddow, D. O'Hare and I. Manners, *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**, 5864–5867.
- [363] J. Ward, S. Al-Alul, S. Harrypersad and D. A. Foucher, *Canadian Journal of Chemistry*, 2014, **92**, 525–532.
- [364] M. G. Baldwin and K. E. Johnson, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 1967, **5**, 2091–2098.

-
- [365] Y. Sasaki, L. L. Walker, E. L. Hurst and C. U. Pittman, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1973, **11**, 1213–1224.
- [366] M. H. George and G. F. Hayes, *Polymer*, 1974, **15**, 397–400.
- [367] M. H. George and G. F. Hayes, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1975, **13**, 1049–1070.
- [368] M. H. George and G. F. Hayes, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1976, **14**, 475–488.
- [369] C. U. Pittman, R. L. Voges and W. R. Jones, *Macromolecules*, 1971, **4**, 291–297.
- [370] C. U. Pittman and P. L. Grube, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 1971, **9**, 3175–3186.
- [371] C. U. Pittman, R. L. Voges and J. Elder, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 1971, **9**, 191–194.
- [372] J. C. Lai, T. Rounsfell and C. U. Pittman, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 1971, **9**, 651–662.
- [373] C. U. Pittman and P. L. Grube, *Journal of Applied Polymer Science*, 1974, **18**, 2269–2278.
- [374] K. Robinson and N. Lawrence, *Electroanalysis*, 2006, **18**, 677–683.
- [375] C. Aso, T. Kunitake and T. Nakashima, *Die Makromolekulare Chemie*, 1969, **124**, 232–240.
- [376] C. U. Pittman and C. C. Lin, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1979, **17**, 271–275.
- [377] O. Nuyken, V. Burkhardt and C. Hübsch, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1997, **198**, 3353–3363.
- [378] V. Burkhardt, *Synthese ferrocenhaltiger Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung*, 1992.
- [379] T. Higashihara and R. Faust, *Macromolecules*, 2007, **40**, 7453–7463.
- [380] F. Yan, T. Higashihara, R. Mosurkal, L. Li, K. Yang, R. Faust and J. Kumar, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2008, **45**, 910–913.
- [381] M. Gallei, R. Klein and M. Rehahn, *Macromolecules*, 2010, **43**, 1844–1854.
- [382] C. Tonhauser, M. Mazurowski, M. Rehahn, M. Gallei and H. Frey, *Macromolecules*, 2012, **45**, 3409–3418.
- [383] J. Morsbach, A. Natalello, J. Elbert, S. Winzen, A. Kroeger, H. Frey and M. Gallei, *Organometallics*, 2013, **32**, 6033–6039.
- [384] B. V. K. J. Schmidt, J. Elbert, C. Barner-Kowollik and M. Gallei, *Macromolecular Rapid Communications*, 2014, n/a–n/a.
- [385] C. U. Pittman, J. C. Lai and D. P. Vanderpool, *Macromolecules*, 1970, **3**, 105–107.

-
- [386] C. U. Pittman and A. Hirao, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1977, **15**, 1677–1686.
- [387] C. U. Pittman and A. Hirao, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1978, **16**, 1197–1209.
- [388] M. Gallei, B. V. K. J. Schmidt, R. Klein and M. Rehahn, *Macromol. Rap. Comm.*, 2009, **30**, 1463–1469.
- [389] C. Feng, Z. Shen, D. Yang, Y. Li, J. Hu, G. Lu and X. Huang, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2009, **47**, 4346–4357.
- [390] B. Y. Kim, E. L. Ratcliff, N. R. Armstrong, T. Kowalewski and J. Pyun, *Langmuir*, 2010, **26**, 2083–2092.
- [391] C. G. Hardy, L. Ren, T. C. Tamboue and C. Tang, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2011, **49**, 1409–1420.
- [392] S. Zhai, J. Shang, D. Yang, S. Wang, J. Hu, G. Lu and X. Huang, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2012, **50**, 811–820.
- [393] C. Herfurth, D. Voll, J. Buller, J. Weiss, C. Barner-Kowollik and A. Laschewsky, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2012, **50**, 108–118.
- [394] D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C. G. Schäfer, B. Stühn and M. Gallei, *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, **2**, 2583–2590.
- [395] D. Scheid, G. Cherkashinin, E. Ionescu and M. Gallei, *Langmuir*, 2014, **30**, 1204–1209.
- [396] M. Shi, A.-L. Li, H. Liang and J. Lu, *Macromolecules*, 2007, **40**, 1891–1896.
- [397] Z.-P. Xiao, Z.-H. Cai, H. Liang and J. Lu, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**, 8375–8381.
- [398] D. Albagli, G. Bazan, M. S. Wrighton and R. R. Schrock, *Journal of the American Chemical Society*, 1992, **114**, 4150–4158.
- [399] D. Albagli, G. C. Bazan, R. R. Schrock and M. S. Wrighton, *Journal of the American Chemical Society*, 1993, **115**, 7328–7334.
- [400] H. R. Allcock, J. A. Dodge, I. Manners and G. H. Riding, *Journal of the American Chemical Society*, 1991, **113**, 9596–9603.
- [401] C. Tonhauser, A. Alkan, M. Schömer, C. Dingels, S. Ritz, V. Mailänder, H. Frey and F. R. Wurm, *Macromolecules*, 2013, **46**, 647–655.
- [402] A. Alkan, L. Thomi, T. Gleede and F. Wurm, *Polymer Chemistry*, 2015.
- [403] C. K. W. Jim, A. Qin, F. Mahtab, J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *Chemistry – An Asian Journal*, 2011, **6**, 2753–2761.
- [404] O. Eren, M. Gorur, B. Keskin and F. Yilmaz, *Reactive and Functional Polymers*, 2013, **73**, 244–253.

-
- [405] G. Yu, Y. Suzaki, T. Abe and K. Osakada, *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 1476–1482.
- [406] M. T. Johnson, E. Kreft, D. D. N'Da, E. W. Neuse and C. E. J. v. Rensburg, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 2003, **13**, 255–267.
- [407] V. Rittscher and M. Gallei, *Polymer Chemistry*, 2015.
- [408] J. Elbert and M. Gallei, in *Functional Metallosupramolecular Materials*, ed. F. H. Schacher and J. Hardy, RSC Publishing, 2015.
- [409] N. L. Abbott and G. M. Whitesides, *Langmuir*, 1994, **10**, 1493–1497.
- [410] J. Song and G. J. Vancso, *Langmuir*, 2011, **27**, 6822–6829.
- [411] S. Zou, M. A. Hempenius, H. Schönherr and G. J. Vancso, *Macromolecular Rapid Communications*, 2006, **27**, 103–108.
- [412] S. Zou, I. Korczagin, M. A. Hempenius, H. Schönherr and G. J. Vancso, *Polymer*, 2006, **47**, 2483–2492.
- [413] W. Shi, M. I. Giannotti, X. Zhang, M. A. Hempenius, H. Schönherr and G. J. Vancso, *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, **46**, 8400–8404.
- [414] G. V. Dubacheva, A. Van Der Heyden, P. Dumy, O. Kaftan, R. Auzely-Velty, L. Coche-Guerente and P. Labbe, *Langmuir*, 2010, **26**, 13976–13986.
- [415] I. Cha, Y. Yagi, T. Kawahara, K. Hashimoto, K. Fujiki, S. Tamesue, T. Yamauchi and N. Tsubokawa, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, **441**, 474–480.
- [416] X. Mao, G. C. Rutledge and T. A. Hatton, *Langmuir*, 2013, **29**, 9626–9634.
- [417] X. Mao, F. Simeon, D. S. Achilleos, G. C. Rutledge and T. A. Hatton, *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**, 13120–13127.
- [418] A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, *Journal of Power Sources*, 2006, **157**, 11–27.
- [419] Y. Ma, M. A. Hempenius and G. J. Vancso, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2007, **17**, 3–18.
- [420] M. A. Hempenius, F. F. Brito and G. J. Vancso, *Macromolecules*, 2003, **36**, 6683–6688.
- [421] M. A. Hempenius, N. S. Robins, R. G. H. Lammertink and G. J. Vancso, *Macromolecular Rapid Communications*, 2001, **22**, 30–33.
- [422] M. A. Hempenius, M. Péter, N. S. Robins, E. S. Kooij and G. J. Vancso, *Langmuir*, 2002, **18**, 7629–7634.
- [423] J. Song, D. Jańczewski, Y. Ma, M. Hempenius, J. Xu and G. J. Vancso, *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, **1**, 828–834.
- [424] J. Song, D. Jańczewski, Y. Ma, M. Hempenius, J. Xu and G. J. Vancso, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, **405**, 256–261.

-
- [425] J. Song, D. Jańczewski, Y. Ma, L. van Ingen, C. Ee Sim, Q. Goh, J. Xu and G. J. Vancso, *European Polymer Journal*, 2013, **49**, 2477–2484.
- [426] J. Song, D. Jańczewski, Y. Guo, J. Xu and G. J. Vancso, *Nanoscale*, 2013, **5**, 11692–11698.
- [427] R. H. Staff, M. Gallei, M. Mazurowski, M. Rehahn, R. Berger, K. Landfester and D. Crespy, *ACS Nano*, 2012, **6**, 9042–9049.
- [428] A. Akhouri, L. Bromberg and T. A. Hatton, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, **3**, 1167–1174.
- [429] J. Zhang, Y. Li, X. Zhang and B. Yang, *Advanced Materials*, 2010, **22**, 4249–4269.
- [430] J. F. Galisteo-López, M. Ibisate, R. Sapienza, L. S. Froufe-Pérez, I. Blanco and C. López, *Advanced Materials*, 2011, **23**, 30–69.
- [431] G. v. Freymann, V. Kitaev, B. V. Lotsch and G. A. Ozin, *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**, 2528–2554.
- [432] A. Vlad, A. Frölich, T. Zebrowski, C. A. Dutu, K. Busch, S. Melinte, M. Wegener and I. Huynen, *Advanced Functional Materials*, 2013, **23**, 1164–1171.
- [433] A. C. Arsenault, H. Míguez, V. Kitaev, G. A. Ozin and I. Manners, *Macromolecular Symposia*, 2003, **196**, 63–69.
- [434] A. Arsenault, H. Míguez, V. Kitaev, G. Ozin and I. Manners, *Advanced Materials*, 2003, **15**, 503–507.
- [435] G. A. Ozin and A. C. Arsenault, *Materials Today*, 2008, **11**, 44–51.
- [436] A. C. Arsenault, D. P. Puzzo, I. Manners and G. A. Ozin, *Nature Photonics*, 2007, **1**, 468–472.
- [437] D. Puzzo, A. Arsenault, I. Manners and G. Ozin, *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, **48**, 943–947.
- [438] J. Galloro, M. Ginzburg, H. Míguez, S. Yang, N. Coombs, A. Safa-Sefat, J. Greedan, I. Manners and G. Ozin, *Advanced Functional Materials*, 2002, **12**, 382–388.
- [439] A. C. Arsenault, D. A. Rider, N. Tétreault, J. I.-L. Chen, N. Coombs, G. A. Ozin and I. Manners, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**, 9954–9955.
- [440] D. A. Rider, J. I. L. Chen, J.-C. Eloi, A. C. Arsenault, T. P. Russell, G. A. Ozin and I. Manners, *Macromolecules*, 2008, **41**, 2250–2259.
- [441] E. S. Kooij, Y. Ma, M. A. Hempenius, G. J. Vancso and B. Poelsema, *Langmuir*, 2010, **26**, 14177–14181.
- [442] X. Feng, A. Cumurcu, X. Sui, J. Song, M. A. Hempenius and G. J. Vancso, *Langmuir*, 2013, **29**, 7257–7265.
- [443] J. L. DeLuca, D. P. Hickey, D. A. Bamper, D. T. Glatzhofer, M. B. Johnson and D. W. Schmidtke, *ChemPhysChem*, 2013, **14**, 2149–2158.

-
- [444] Z. Li, T. Konno, M. Takai and K. Ishihara, *Biosensors and Bioelectronics*, 2012, **34**, 191–196.
- [445] X. Sui, X. Feng, J. Song, M. A. Hempenius and G. J. Vancso, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 11261–11267.
- [446] L. Yuan, W. Wei and S. Liu, *Biosensors and Bioelectronics*, 2012, **38**, 79–85.
- [447] B. Nagel, A. Warsinke and M. Katterle, *Langmuir*, 2007, **23**, 6807–6811.
- [448] K.-Y. Hou, A. Rehman and X. Zeng, *Langmuir*, 2011, **27**, 5136–5146.
- [449] F. Dursun, S. K. Ozoner, A. Demirci, M. Gorur, F. Yilmaz and E. Erhan, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2012, **87**, 95–104.
- [450] A. Akhoury, L. Bromberg and T. A. Hatton, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, **117**, 333–342.
- [451] S. Kaur, M. Gallei and E. Ionescu, in *Organic-Inorganic Hybrid Nanomaterials*, ed. S. Kalia and Y. Haldorai, Springer International Publishing, 2014, pp. 143–185.
- [452] M. Ballauff and Y. Lu, *Polymer*, 2007, **48**, 1815–1823.
- [453] T. Chen, R. Ferris, J. Zhang, R. Ducker and S. Zauscher, *Progress in Polymer Science*, 2010, **35**, 94–112.
- [454] V. Mittal, *Polymers*, 2010, **2**, 40–56.
- [455] W. Sun, S. Zhou, B. You and L. Wu, *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**, 3146–3154.
- [456] F. Shi, Y. Song, J. Niu, X. Xia, Z. Wang and X. Zhang, *Chemistry of Materials*, 2006, **18**, 1365–1368.
- [457] T. P. Russell, *Science*, 2002, **297**, 964–967.
- [458] C. L. Feng, Y. J. Zhang, J. Jin, Y. L. Song, L. Y. Xie, G. R. Qu, L. Jiang and D. B. Zhu, *Langmuir*, 2001, **17**, 4593–4597.
- [459] Y. Pei, J. Travas-Sejdic and D. E. Williams, *Langmuir*, 2012, **28**, 8072–8083.
- [460] J. Hu, H. Meng, G. Li and S. I. Ibekwe, *Smart Materials and Structures*, 2012, **21**, 053001.
- [461] P. Muthiah, S. M. Hoppe, T. J. Boyle and W. Sigmund, *Macromolecular Rapid Communications*, 2011, **32**, 1716–1721.
- [462] J. Isaksson, C. Tengstedt, M. Fahlman, N. Robinson and M. Berggren, *Advanced Materials*, 2004, **16**, 316–320.
- [463] U. Lüning, *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51**, 8163–8165.
- [464] A. M. Allgeier and C. A. Mirkin, *Angewandte Chemie International Edition*, 1998, **37**, 894–908.
- [465] R. Savka, S. Foro, M. Gallei, M. Rehahn and H. Plenio, *Chemistry – A European Journal*, 2013, **19**, 10655–10662.

-
- [466] D. D. Díaz, D. Kühbeck and R. J. Koopmans, *Chemical Society Reviews*, 2010, **40**, 427–448.
- [467] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall and L. Nicole, *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 696–753.
- [468] I. Tan, F. Roohi and M.-M. Titirici, *Analytical Methods*, 2012, **4**, 34–43.
- [469] C. Laberty-Robert, K. Vallé, F. Pereira and C. Sanchez, *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 961–1005.
- [470] J. Kew and C. Davies, *Ion Channels: From Structure to Function*, Oxford University Press, Oxford, 2010.
- [471] K. C. Park, F. Wang, S. Morimoto, M. Fujishige, A. Morisako, X. Liu, Y. J. Kim, Y. C. Jung, I. Y. Jang and M. Endo, *Materials Research Bulletin*, 2009, **44**, 1443–1450.
- [472] G. M. Bhalerao, A. K. Sinha, H. Srivastava and A. K. Srivastava, *Applied Physics A*, 2009, **95**, 373–380.
- [473] A. Bhattacharjee, A. Rooj, M. Roy, J. Kusz and P. Gütllich, *Journal of Materials Science*, 2012, **48**, 2961–2968.
- [474] D. Amara and S. Margel, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**, 15764–15772.
- [475] A. D. Russell, G. R. Whittell, M. F. Haddow and I. Manners, *Organometallics*, 2014, **33**, 5349–5357.
- [476] C. G. Hardy, L. Ren, S. Ma and C. Tang, *Chemical Communications*, 2013, **49**, 4373–4375.

Genehmigungen für die Verwendung von Inhalten anderer Verlage

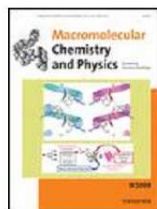


RightsLink®

Home

Account
Info

Help



Title: Polystyrene Brushes on Fully Deuterated Organic Nanoparticles by Surface-Initiated Nitroxide-Mediated Radical Polymerization

Author: Markus Mazurowski, Katrin Sondergeld, Johannes Elbert, Chang Jong Kim, Junyu Li, Henrich Frielinghaus, Markus Gallei, Bernd Stühn, Matthias Rehahn

Publication: Macromolecular Chemistry and Physics

Publisher: John Wiley and Sons

Date: Apr 16, 2013

Copyright © 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Logged in as:
Johannes Elbert
Account #:
3000919817

LOGOUT

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Johannes Elbert ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

[Get the printable license.](#)

License Number	3633211364109
License date	May 20, 2015
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Macromolecular Chemistry and Physics
Licensed Content Title	Polystyrene Brushes on Fully Deuterated Organic Nanoparticles by Surface-Initiated Nitroxide-Mediated Radical Polymerization
Licensed Content Author	Markus Mazurowski, Katrin Sondergeld, Johannes Elbert, Chang Jong Kim, Junyu Li, Henrich Frielinghaus, Markus Gallei, Bernd Stühn, Matthias Rehahn
Licensed Content Date	Apr 16, 2013
Licensed Content Pages	13
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Print and electronic
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	1
Original Wiley figure/table number(s)	Figure 1
Will you be translating?	No
Title of your thesis / dissertation	Redox-responsive Materialien auf Basis von oberflächenverankerten ferrocenhaltigen Polymeren
Expected completion date	Jul 2015
Expected size (number of pages)	140

Abbildung 2.6: Synthese von PS-Bürsten auf deuterierten PS-Nanopartikeln mittels SI-NMP



Title: Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers

Author: Fang Liu, Marek W. Urban

Publication: Progress in Polymer Science

Publisher: Elsevier

Date: January–February 2010

Copyright © 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Logged in as:
Johannes Elbert
Account #:
3000919817

LOGOUT

Order Completed

Thank you very much for your order.

This is a License Agreement between Johannes Elbert ("You") and Elsevier ("Elsevier"). The license consists of your order details, the terms and conditions provided by Elsevier, and the [payment terms and conditions](#).

[Get the printable license.](#)

License Number	3633220627803
License date	May 20, 2015
Licensed content publisher	Elsevier
Licensed content publication	Progress in Polymer Science
Licensed content title	Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers
Licensed content author	Fang Liu, Marek W. Urban
Licensed content date	January–February 2010
Licensed content volume number	35
Licensed content issue number	1-2
Number of pages	21
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables /illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	No
Original figure numbers	Figure 2
Title of your thesis/dissertation	Redox-responsive Materialien auf Basis von oberflächenverankerten ferrocenhaltigen Polymeren
Expected completion date	Jul 2015
Estimated size (number of pages)	140
Elsevier VAT number	GB 494 6272 12
Permissions price	0.00 USD
VAT/Local Sales Tax	0.00 USD / 0.00 GBP
Total	0.00 USD

ORDER MORE...

CLOSE WINDOW

Copyright © 2015 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Abbildung 3.1: Zusammenhang zwischen Gleichgewichtsenergie, Energieeintrag und physischem/chemischem Response.



Title: Metallopolymer electrochromic film prepared by oxidative electropolymerization of a Fe(II) complex with arylamine functionalized terpyridine ligand

Publication: Inorganic Chemistry Communications

Publisher: Elsevier

Date: December 2013

Copyright © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

Logged in as:
Johannes Elbert
Account #:
3000919817

LOGOUT

Order Completed

Thank you very much for your order.

This is a License Agreement between Johannes Elbert ("You") and Elsevier ("Elsevier"). The license consists of your order details, the terms and conditions provided by Elsevier, and the [payment terms and conditions](#).

[Get the printable license.](#)

License Number	3633220506148
License date	May 20, 2015
Licensed content publisher	Elsevier
Licensed content publication	Inorganic Chemistry Communications
Licensed content title	Metallopolymer electrochromic film prepared by oxidative electropolymerization of a Fe(II) complex with arylamine functionalized terpyridine ligand
Licensed content author	None
Licensed content date	December 2013
Licensed content volume number	38
Licensed content issue number	n/a
Number of pages	4
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables /illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	No
Original figure numbers	Graphical abstract
Title of your thesis/dissertation	Redox-responsive Materialien auf Basis von oberflächenverankerten ferrocenhaltigen Polymeren
Expected completion date	Jul 2015
Estimated size (number of pages)	140
Elsevier VAT number	GB 494 6272 12
Permissions price	0.00 USD
VAT/Local Sales Tax	0.00 USD / 0.00 GBP
Total	0.00 USD

ORDER MORE...

CLOSE WINDOW

Copyright © 2015 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Abbildung 3.5: Farbänderung des Fe(II)-haltige Polymers Fetpy durch elektrochemische Oxidation.



RightsLink®

Home

Account
Info

Help



ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Title:

Chemoresistive Gas-Phase Nitric
Oxide Sensing with Cobalt-
Containing Conducting
Metallopolymers

Logged in as:

Johannes Elbert

Account #:

3000919817

Author:

Bradley J. Holliday, Thomas B.
Stanford, Timothy M. Swager

LOGOUT

Publication:

Chemistry of Materials

Publisher:

American Chemical Society

Date:

Nov 1, 2006

Copyright © 2006, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

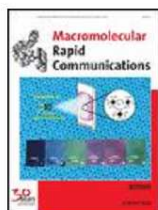
If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

BACK

CLOSE WINDOW

Copyright © 2015 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Abbildung 4.4: NO-Sensor auf Basis von Metallopolymere(n): (i) Elektropolymerisation von **64** auf einer Mikroelektrode, (ii) chemoresistive Antwort auf die Anwesenheit von NO.



Title: Individually Addressable Thermo- and Redox-Responsive Block Copolymers by Combining Anionic Polymerization and RAFT Protocols

Author: Bernhard V. K. J. Schmidt, Johannes Elbert, Christopher Barner-Kowollik, Markus Gallei

Publication: Macromolecular Rapid Communications

Publisher: John Wiley and Sons

Date: Jan 27, 2014

© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Logged in as:
Johannes Elbert
Account #:
3000919817

LOGOUT

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Johannes Elbert ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

[Get the printable license.](#)

License Number	3633221014072
License date	May 20, 2015
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Macromolecular Rapid Communications
Licensed Content Title	Individually Addressable Thermo- and Redox-Responsive Block Copolymers by Combining Anionic Polymerization and RAFT Protocols
Licensed Content Author	Bernhard V. K. J. Schmidt, Johannes Elbert, Christopher Barner-Kowollik, Markus Gallei
Licensed Content Date	Jan 27, 2014
Licensed Content Pages	7
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	Author of this Wiley article
Format	Print and electronic
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	1
Original Wiley figure/table number(s)	Figure 3
Will you be translating?	No
Title of your thesis / dissertation	Redox-responsive Materialien auf Basis von oberflächenverankerten ferrocenhaltigen Polymeren
Expected completion date	Jul 2015
Expected size (number of pages)	140
Requestor Location	Johannes Elbert TU Darmstadt Alarich-Weiss-Strasse 4 Darmstadt, Germany D-64287 Attn: Johannes Elbert

Abbildung 5.2: Die vier verschiedenen Morphologien, die PVFc-b-PDEA in Wasser abhängig von Temperatur und Oxidationszustand annehmen kann.

Title: Polyvinylferrocene for
Noncovalent Dispersion and
Redox-Controlled Precipitation of
Carbon Nanotubes in
Nonaqueous Media

Logged in as:
Johannes Elbert
Account #:
3000919817

LOGOUT

Author: Xianwen Mao, Gregory C.
Rutledge, T. Alan Hatton

Publication: Langmuir

Publisher: American Chemical Society

Date: Aug 1, 2013

Copyright © 2013, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

BACK

CLOSE WINDOW

Copyright © 2015 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Abbildung 6.1: Redox-gesteuerte Dispersion von mit PVFc -funktionalisierten CNTs.



Title: Redox-controlled molecular permeability of composite-wall microcapsules

Author: Yujie Ma, Wen-Fei Dong, Mark A. Hempenius, Helmuth Möhwald and G. Julius Vancso

Publication: Nature Materials

Publisher: Nature Publishing Group

Date: Sep 1, 2006

Logged in as:
Johannes Elbert
Account #:
3000919817

[LOGOUT](#)

Copyright © 2006, Rights Managed by Nature Publishing Group

Order Completed

Thank you very much for your order.

This is a License Agreement between Johannes Elbert ("You") and Nature Publishing Group ("Nature Publishing Group"). The license consists of your order details, the terms and conditions provided by Nature Publishing Group, and the [payment terms and conditions](#).

[Get the printable license.](#)

License Number	3633221391688
License date	May 20, 2015
Licensed content publisher	Nature Publishing Group
Licensed content publication	Nature Materials
Licensed content title	Redox-controlled molecular permeability of composite-wall microcapsules
Licensed content author	Yujie Ma, Wen-Fei Dong, Mark A. Hempenius, Helmuth Möhwald and G. Julius Vancso
Licensed content date	Sep 1, 2006
Type of Use	reuse in a dissertation / thesis
Volume number	5
Issue number	9
Requestor type	academic/educational
Format	print and electronic
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables / illustrations	1
High-res required	no
Figures	Figure 1
Author of this NPG article	no
Your reference number	None
Title of your thesis / dissertation	Redox-responsive Materialien auf Basis von oberflächenverankerten ferrocenhaltigen Polymeren
Expected completion date	Jul 2015
Estimated size (number of pages)	140
Total	0.00 USD

[ORDER MORE...](#)
[CLOSE WINDOW](#)

Copyright © 2015 [Copyright Clearance Center, Inc.](#) All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Abbildung 6.2: Herstellung und Kontrolle der Permeabilität von PFS-LbL-Kapseln.



RightsLink®

Home

Account
Info

Help



ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Title:

Patchy Nanocapsules of
Poly(vinylferrocene)-Based Block
Copolymers for Redox-
Responsive Release

Logged in as:

Johannes Elbert

Account #:

3000919817

Author:

Roland H. Staff, Markus Gallei,
Markus Mazurowski, et al

LOGOUT

Publication: ACS Nano

Publisher: American Chemical Society

Date: Oct 1, 2012

Copyright © 2012, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

BACK

CLOSE WINDOW

Copyright © 2015 [Copyright Clearance Center, Inc.](#) All Rights Reserved. [Privacy statement.](#) [Terms and Conditions.](#)
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Abbildung 6.3: Redox-responsive Freisetzung eines Wirkstoffes aus PVFc-b-PMMA Nanokapseln.



Title: Photonic-crystal full-colour displays
Author: André C. Arsenault, Daniel P. Puzzo, Ian Manners and Geoffrey A. Ozin
Publication: Nature Photonics
Publisher: Nature Publishing Group
Date: Aug 1, 2007

Logged in as:
Johannes Elbert
Account #:
3000919817

[LOGOUT](#)

Copyright © 2007, Rights Managed by Nature Publishing Group

Order Completed

Thank you very much for your order.

This is a License Agreement between Johannes Elbert ("You") and Nature Publishing Group ("Nature Publishing Group"). The license consists of your order details, the terms and conditions provided by Nature Publishing Group, and the [payment terms and conditions](#).

[Get the printable license.](#)

License Number	3633230212049
License date	May 20, 2015
Licensed content publisher	Nature Publishing Group
Licensed content publication	Nature Photonics
Licensed content title	Photonic-crystal full-colour displays
Licensed content author	André C. Arsenault, Daniel P. Puzzo, Ian Manners and Geoffrey A. Ozin
Licensed content date	Aug 1, 2007
Type of Use	reuse in a dissertation / thesis
Volume number	1
Issue number	8
Requestor type	academic/educational
Format	print and electronic
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables / illustrations	1
High-res required	no
Figures	Figure 2
Author of this NPG article	no
Your reference number	None
Title of your thesis / dissertation	Redox-responsive Materialien auf Basis von oberflächenverankerten ferrocenhaltigen Polymeren
Expected completion date	Jul 2015
Estimated size (number of pages)	140
Total	0.00 USD

[ORDER MORE...](#)[CLOSE WINDOW](#)

Copyright © 2015 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Abbildung 6.4: Schematischer Aufbau einer elektrochemischen Zelle für Displays aus photonischen Kristallen (a). Cyclic Voltammogramm des PFS-Silica-Composites, das die beiden Redoxpeaks des PFS zeigt (b). Multipixel elektrochemische Zelle im reduzierten Zustand (c) und nachdem der mittlere Pixel mit 1,5 V (d) und 2,0 V (e) oxidiert wurde.

Redox- and mechano-chromic response of metallopolymer-based elastomeric colloidal crystal films

D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C. G. Schäfer, B. Stühn and M. Gallei, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 2583
DOI: 10.1039/C3TC32525C

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence](#). Material from this article can be used in other publications provided that the correct acknowledgement is given with the reproduced material.

Reproduced material should be attributed as follows:

- For reproduction of material from NJC:
[Original citation] - Published by The Royal Society of Chemistry (RSC) on behalf of the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the RSC.
- For reproduction of material from PCCP:
[Original citation] - Published by the PCCP Owner Societies.
- For reproduction of material from PPS:
[Original citation] - Published by The Royal Society of Chemistry (RSC) on behalf of the European Society for Photobiology, the European Photochemistry Association, and RSC.
- For reproduction of material from all other RSC journals:
[Original citation] - Published by The Royal Society of Chemistry.

Information about reproducing material from RSC articles with different licences is available on our [Permission Requests page](#).

Abbildung 6.5: Redox-responsives Verhalten von PFcMA-haltigen elastomeren Opalfilmen. Oben: Im oxidierten Zustand zeigen die Filme ein starkes Quellverhalten beim Kontakt mit Wasser und somit eine Farbänderung. Unten: Im reduzierten Zustand tritt keine Farbänderung bei Kontakt mit Wasser auf.



RightsLink®

Home

Account
Info

Help



ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Title:

Redox-Responsive Polymer
Brushes Grafted from
Polystyrene Nanoparticles by
Means of Surface Initiated Atom
Transfer Radical Polymerization

Logged in as:

Johannes Elbert

Account #:

3000919817

Author:

Markus Mazurowski, Markus
Gallei, Junyu Li, et al

LOGOUT

Publication: Macromolecules

Publisher: American Chemical Society

Date: Nov 1, 2012

Copyright © 2012, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

BACK

CLOSE WINDOW

Copyright © 2015 [Copyright Clearance Center, Inc.](#) All Rights Reserved. [Privacy statement.](#) [Terms and Conditions.](#)
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Abbildung 6.6: Funktionalisierung von PS-Partikeln mit PFCMA-Bürsten. Diese zeigen ein redox-responsives Verhalten (rechts) und könne in magnetische Keramiken überführt werden.



RightsLink®

Home

Account
Info

Help



ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Title: Ferrocene Polymers for Switchable Surface Wettability
Author: Johannes Elbert, Markus Gallei, Christian Rüttiger, et al
Publication: Organometallics
Publisher: American Chemical Society
Date: Oct 1, 2013
Copyright © 2013, American Chemical Society

Logged in as:
Johannes Elbert

LOGOUT

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

BACK

CLOSE WINDOW

Copyright © 2015 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Veröffentlichung 1: Organometallics **2013**, 32, 5873–5878.



RightsLink®

Home

Account
Info

Help



ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Title:

Reversible Activity Modulation of
Surface-Attached Grubbs Second
Generation Type Catalysts Using
Redox-Responsive Polymers

Logged in as:

Johannes Elbert

LOGOUT

Author:

Johannes Elbert, Jetmire Mersini,
Nicole Vilbrandt, et al

Publication: Macromolecules

Publisher: American Chemical Society

Date: Jun 1, 2013

Copyright © 2013, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

BACK

CLOSE WINDOW

Copyright © 2015 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Veröffentlichung 2: *Macromolecules* **2013**, 46, 4255–4267.



Title: Polymer-Modified Mesoporous Silica Thin Films for Redox-Mediated Selective Membrane Gating

Author: Johannes Elbert, Fabio Krohm, Christian Rüttiger, Sandra Kienle, Haiko Didzoleit, Bizan N. Balzer, Thorsten Hugel, Bernd Stühn, Markus Gallei, Annette Brunsen

Publication: Advanced Functional Materials

Publisher: John Wiley and Sons

Date: Nov 20, 2013

© 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Logged in as:
Johannes Elbert

LOGOUT

Order Completed

Thank you for your order.

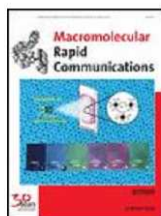
This Agreement between Johannes Elbert ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

[Get the printable license.](#)

License Number	3630820409073
License date	May 16, 2015
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Advanced Functional Materials
Licensed Content Title	Polymer-Modified Mesoporous Silica Thin Films for Redox-Mediated Selective Membrane Gating
Licensed Content Author	Johannes Elbert, Fabio Krohm, Christian Rüttiger, Sandra Kienle, Haiko Didzoleit, Bizan N. Balzer, Thorsten Hugel, Bernd Stühn, Markus Gallei, Annette Brunsen
Licensed Content Date	Nov 20, 2013
Licensed Content Pages	11
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	Author of this Wiley article
Format	Print and electronic
Portion	Full article
Will you be translating?	No
Title of your thesis / dissertation	Redox-responsive Materialien auf Basis von oberflächenverankerten ferrocenhaltigen Polymeren
Expected completion date	Jul 2015
Expected size (number of pages)	140
Requestor Location	Johannes Elbert TU Darmstadt Alarich-Weiss-Strasse 4 Darmstadt, Germany D-64287 Attn: Johannes Elbert
Billing Type	Invoice
Billing address	Johannes Elbert TU Darmstadt Alarich-Weiss-Strasse 4 Darmstadt, Germany D-64287 Attn: Johannes Elbert
Total	0.00 EUR

Veröffentlichung 3: *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 24, 1591-1601.



Title: Surface-Initiated Anionic Polymerization of [1]Silaferrrocenophanes for the Preparation of Colloidal Preceramic Materials

Author: Johannes Elbert, Haiko Didzoleit, Claudia Fasel, Emanuel Ionescu, Ralf Riedel, Bernd Stühn, Markus Gallei

Publication: Macromolecular Rapid Communications

Publisher: John Wiley and Sons

Date: Dec 15, 2014

© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Logged in as:
Johannes Elbert

LOGOUT

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Johannes Elbert ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

[Get the printable license.](#)

License Number	3630820609406
License date	May 16, 2015
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Macromolecular Rapid Communications
Licensed Content Title	Surface-Initiated Anionic Polymerization of [1]Silaferrrocenophanes for the Preparation of Colloidal Preceramic Materials
Licensed Content Author	Johannes Elbert, Haiko Didzoleit, Claudia Fasel, Emanuel Ionescu, Ralf Riedel, Bernd Stühn, Markus Gallei
Licensed Content Date	Dec 15, 2014
Licensed Content Pages	7
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	Author of this Wiley article
Format	Print and electronic
Portion	Full article
Will you be translating?	No
Title of your thesis / dissertation	Redox-responsive Materialien auf Basis von oberflächenverankerten ferrocenhaltigen Polymeren
Expected completion date	Jul 2015
Expected size (number of pages)	140
Requestor Location	Johannes Elbert TU Darmstadt Alarich-Weiss-Strasse 4 Darmstadt, Germany D-64287 Attn: Johannes Elbert
Billing Type	Invoice
Billing address	Johannes Elbert TU Darmstadt Alarich-Weiss-Strasse 4 Darmstadt, Germany D-64287 Attn: Johannes Elbert

Veröffentlichung 4: *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, 36, 597–603.

Erklärung

Johannes Elbert
Im Freiacker 29
64625 Bensheim

Darmstadt, 08. Juni 2015

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 08. Juni 2015

(J. Elbert)

Erklärung

Johannes Elbert
Im Freiacker 29
64625 Bensheim

Darmstadt, 08. Juni 2015

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 08. Juni 2015

(J. Elbert)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Johannes Elbert
Adresse: Im Freiacker 29
64625 Bensheim
Geburtsdatum: 01. Oktober 1986
Geburtsort: Heppenheim
Familienstand: ledig

Bildungsweg

Seit 02/2012 Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Promotion:
TU Darmstadt, Arbeitskreis Prof. Matthias Rehahn

09/2009 - 09/2011 Studium Chemie, M. Sc., TU Darmstadt
Master-Thesis: "Synthesis and self-assembly studies of novel
PFS- containing block copolymers"
Arbeitskreis Prof. Ian Manners, University of Bristol, UK

09/2009 - 06/2010 Erasmusaufenthalt University of Bristol, UK

10/2006 - 08/2009 Studium Chemie, B. Sc., TU Darmstadt

Bachelor-Thesis: "Kreuzkupplungsreaktionen in wässrigen Medien"
Arbeitskreis Prof. Herbert Plenio

09/1997 - 06/2006 Altes Kurfürstliches Gymnasium, Bensheim
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

09/1993 - 07/1997 Grundschule Elmshausen, Lautertal

Darmstadt, den 08. Juni 2015

(J. Elbert)
